

# **THESE**

présentée pour obtenir le titre de

**DOCTEUR DE L'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE TOULOUSE**

**SPECIALITE** : Sciences des Agroressources

par

**Ika Amalia KARTIKA**

**NOUVEAU PROCEDE DE FRACTIONNEMENT DES GRAINES DE TOURNESOL :  
expression et extraction en extrudeur bi-vis, purification par ultrafiltration  
de l'huile de tournesol**

Soutenue le 19 mai 2005 devant le jury composé de

- |                                                                                                   |                    |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------|
| <b>M. J.L. LANOISELLÉ</b><br>Maître de conférence – LGPI – Université de Technologie de Compiègne | <b>Rapporteurs</b> |
| <b>M. PARMENTIER</b><br>Professeur – LPGA – ENSAIA – Nancy                                        |                    |
| <b>M. Z. MOULOUNGUI</b><br>Directeur de recherche – INRA – Toulouse                               | <b>Examineurs</b>  |
| <b>C. GOURDON</b><br>Professeur – LGC – ENSIACET – Toulouse                                       |                    |
| <b>P.Y. PONTALIER</b><br>Maître de conférence – LCA – ENSIACET – Toulouse                         |                    |
| <b>L. RIGAL</b><br>Ingénieur de recherche – LCA – ENSIACET – Toulouse                             |                    |
| <b>M. G. MALLER</b><br>Directeur Extrusion Processes & Lines – CLEXTRAL SAS – Firminy             | <b>Invités</b>     |
| <b>M.A. THEOLEYRE</b><br>Responsable Recherche et Développement – APPLEXION – Epone               |                    |

**Laboratoire de Chimie Agro-Industrielle – UMR 1010 INRA/INPT – ENSIACET  
118, Route de Narbonne – 31077 Toulouse Cedex 04**



## AVANT-PROPOS

*Je tiens à remercier, pour leur accueil, Madame Marie Elisabeth BORREDON, Directeur du Laboratoire de Chimie Agro-Industrielle ENSIACET Institut National Polytechnique de Toulouse, et Monsieur Antoine GASET, Professeur au Laboratoire de Chimie Agro-Industrielle ENSIACET Institut National Polytechnique de Toulouse.*

*Ce travail a été réalisé sous la direction de Monsieur Luc RIGAL, Ingénieur de recherche, et Monsieur Pierre-Yves PONTALIER, Maître de conférence, au Laboratoire de Chimie Agro-Industrielle ENSIACET Institut National Polytechnique de Toulouse. Je tiens à leur exprimer toute ma gratitude pour l'intérêt et la confiance qu'ils m'ont témoigné.*

*J'exprime mes remerciements à Messieurs Jean-Louis LANOISELLE et Michel PARMENTIER d'avoir accepté et pris le temps d'être rapporteurs de ce travail.*

*Je remercie Monsieur Zéphirin MOULOUGUI, Directeur de recherche de l'INRA de Toulouse, et Monsieur Christophe GOURDON, Professeur au Laboratoire Génie Chimique ENSIACET Institut National Polytechnique de Toulouse, d'avoir accepté de juger ce travail et de participer à ce jury de thèse.*

*Enfin, mes remerciements sont adressés à Monsieur Gilles MALLER, Directeur Extrusion Processes & Lines CLEXTRAL, et Monsieur Marc-Andre THEOLEYRE, Responsable Recherche et Développement APPEXION, d'avoir accepté notre invitation et de participer à ce jury de thèse.*

*Je remercie tout particulièrement Cathy, Muriel, Anne et Patrick pour la qualité de leur travail, et le temps qu'ils ont bien voulu consacrer à me tenir compagnie au cours de la manipulation. Ma thèse doit beaucoup à leur efficacité mais aussi à leur gentillesse lors de certaines manipulations difficiles.*

*Je tiens à remercier Michel, Patrick PHEMIUS, Virginie, Urban, Antoine, Céline, Marie Christine et toutes les personnes qui m'ont apporté une aide efficace tout au long de ces années tant par leur aide technique et scientifique que par leurs qualités morales. Merci également à tous les autres membres du laboratoire pour leur disponibilité et leur gentillesse.*

*Je remercie spécialement Luicita et Isabelle, Stéphane et Vivien, Yulfian et Taufik, Marie Christine COMPARIN, Fanny et mon petit Laurent pour ses amitiés et ses soutiens dans les bons comme dans les mauvais moments.*

*Enfin, mes remerciements sont adressés plus particulièrement à ma famille et à mes amis/es en Indonésie qui ont su me soutenir, m'encourager, m'aider et me supporter tout au long des années.*

# SOMMAIRE

<b>INTRODUCTION.....</b>	<b>1</b>
<b>CHAPITRE I. LE TOURNESOL POUR LA PRODUCTION D’HUILE : SITUATION DES CONNAISSANCES.....</b>	<b>5</b>
<b>I.1. EVOLUTION DE LA FILIERE TOURNESOL.....</b>	<b>6</b>
I.1.1. Tournesol, des origines à nos jours.....	6
I.1.2. Caractéristiques des graines de tournesol.....	10
I.1.3. Marché et application des huiles de tournesol.....	13
<b>I.2. PROCEDES DE PRODUCTION D’HUILE DE TOURNESOL.....</b>	<b>21</b>
I.2.1. Traitement des graines.....	21
I.2.2. Traitement de l’huile : Raffinage.....	35
<b>I.3. NOUVEAUX PROCEDES DE TRITURATION ET DE RAFFINAGE...</b>	<b>49</b>
I.3.1. Technologie bi-vis et extrusion.....	49
I.3.2. Séparation membranaire.....	70
I.3.3. Applications des techniques membranaires pour le traitement d’huiles.....	85
<b>I.4. CONCLUSION.....</b>	<b>89</b>
<b>CHAPITRE II. L’EXPRESSION D’HUILE DES GRAINES DE TOURNESOL EN MACHINE BI-VIS.....</b>	<b>90</b>
<b>II.1. INFLUENCE DU PROFIL DE VIS SUR LA PREPARATION DES GRAINES, L’EFFICACITE DE PRESSAGE ET LA QUALITE DES HUILES.....</b>	<b>94</b>
II.1.1. Influence de la position des éléments malaxeurs monolobes et bilobes dans la zone de préparation des graines.....	102
II.1.2. Influence de la position et du type de contre-filets dans la zone de pressage des graines.....	109
II.1.3. Influence du profil de vis sur le rendement et la qualité de l’huile séparée du filtrat.....	116
<b>II.2. INFLUENCE DES VARIABLES OPERATOIRES TEMPERATURE, VITESSE DE ROTATION DES VIS ET DEBIT D’ALIMENTATION EN GRAINE.....</b>	<b>118</b>
II.2.1. Influence de la température.....	120
II.2.2. Influences de la vitesse de rotation des vis.....	124
II.2.3. Influence du débit d’alimentation en graine.....	129

<b>II.3.</b>	<b>INFLUENCE D'UNE SECONDE ZONE DE PRESSAGE SUR L'EFFICACITE DU DESHUILAGE DU TOURTEAU.....</b>	<b>136</b>
<b>II.4.</b>	<b>ORIENTATION POUR L'OPTIMISATION DU RENDEMENT D'EXPRESSION D'HUILE DE TOURNESOL EN EXTRUDEUR BI-VIS.....</b>	<b>142</b>
<b>CHAPITRE III. L'EXTRACTION DE L'HUILE DE GRAINES DE TOURNESOL EN EXTRUDEUR BI-VIS.....</b>		<b>164</b>
<b>III.1.</b>	<b>ETUDE DE L'EXTRACTION DIRECTE DE L'HUILE DE TOURNESOL EN EXTRUDEUR BI-VIS.....</b>	<b>167</b>
<b>III.2.</b>	<b>ETUDE DE L'EXPRESSION ET DE L'EXTRACTION DE L'HUILE DE TOURNESOL EN EXTRUDEUR BI-VIS.....</b>	<b>173</b>
III.2.1.	Cas du tournesol oléique.....	175
III.2.2.	Cas du tournesol classique.....	177
<b>III.3.</b>	<b>ETUDE DE L'INFLUENCE DES PRINCIPAUX FACTEURS SUR L'EXPRESSION ET L'EXTRACTION DE L'HUILE DE TOURNESOL DANS L'EXTRUDEUR BI-VIS.....</b>	<b>179</b>
<b>III.4.</b>	<b>CONCLUSION.....</b>	<b>193</b>
<b>CHAPITRE IV. LA PURIFICATION DE L'HUILE DE TOURNESOL PAR ULTRAFILTRATION.....</b>		<b>198</b>
<b>IV.1.</b>	<b>SELECTION DES MEMBRANES D'ULTRAFILTRATION : CHOIX DES MODULES ET DES PROTOCOLES OPERATOIRES.....</b>	<b>200</b>
IV.1.1.	Description des membranes et modules de filtration.....	200
IV.1.2.	Protocoles opératoires.....	207
IV.1.3.	Huiles filtrées.....	210
IV.1.4.	Réponses mesurées.....	211
<b>IV.2.</b>	<b>COMPARAISON DES MEMBRANES DE FILTRATION.....</b>	<b>211</b>
IV.2.1.	Membranes PES Pall (OMEGA).....	211
IV.2.2.	Membrane PES Schleicher et Schuell (ULTRAN Slice).....	230
IV.2.3.	Membranes PS PCI.....	237
IV.2.4.	Membranes céramiques TAMI (CéRAM <i>INSIDE</i> ).....	248
IV.2.5.	Membrane céramique ORELIS (KERASEP).....	254
<b>IV.3.</b>	<b>CONCLUSION.....</b>	<b>255</b>
<b>CONCLUSION GENERALE.....</b>		<b>259</b>
<b>BIBLIOGRAPHIES.....</b>		<b>268</b>
<b>ANNEXES.....</b>		<b>288</b>



# *Introduction*

Occupant déjà une place très importante dans l'économie du secteur agricole et agroalimentaire, la production d'huile végétale est considérée depuis plusieurs années comme l'une des filières les plus prometteuses pour la diversification des débouchés des productions agricoles dans le domaine des applications non alimentaires. Représentant plus de 15% du marché des huiles végétales dans l'Union Européenne des 15, les perspectives de développement du marché de l'oléochimie sont très importantes :

- avec bien sûr la croissance programmée de la production d'esters méthyliques d'huiles végétales comme biocarburant, qui devrait atteindre en France près du million de tonne, à l'horizon 2008,
- mais aussi avec une demande croissante de bases oléochimiques pour la production de biolubrifiants, de tensioactifs et d'agro-solvants répondant à des critères de préservation de l'environnement (biodégradabilité, toxicité) et de développement durable (ressource renouvelable, indépendance de l'approvisionnement en matière première, et recyclage du CO<sub>2</sub>).

Parmi les oléagineux cultivés et transformés en France, le tournesol occupe une place importante (environ 800 000 ha de surfaces cultivées), nettement majoritaire dans certaines régions comme Midi Pyrénées (près de 80% des surfaces cultivées pour la production d'oléagineux). En particulier, depuis son apparition comme nouvelle variété à la fin des années 1980, le tournesol oléique s'est largement développé en raison de sa richesse en acides gras oléiques, qui peut atteindre plus de 90% du total des acides gras. Environ 300 000 tonnes d'huiles de tournesol oléique sont annuellement produites dans le monde, dont la majorité aux USA et en France. Ces huiles constituent une matière première très recherchée pour la lipochimie.

Cependant la transformation des graines de tournesol en huile commerciale met en œuvre une succession d'étapes de trituration des graines (broyage, décorticage, aplatissage, cuisson, séchage, pressage et extraction par l'hexane) et de raffinage des huiles brutes (dégommage, neutralisation, décoloration, désodorisation, décirage) réalisées dans des appareillages spécifiques conçus pour chacune d'entre elles. Il existe de multiples alternatives pour certaines étapes du procédé, en particulier pour le raffinage des huiles brutes. Mais les économies liées aux effets de taille ont conduit à une concentration des sites industriels de trituration, avec des capacités de traitement très élevées, supérieures pour la plupart à 400 000 tonnes de graines par an. Le dimensionnement de telles installations qui fonctionnent en



continu, est peu favorable au traitement de productions de graines spécifiques de faible ou moyen tonnage. Par ailleurs, il n'y a pas coïncidence entre les zones des productions des graines et les sites de trituration et de raffinage, essentiellement implantés à proximité de zones portuaires. Ce qui se traduit par des coûts de transport des matières premières et des coproduits que constituent les tourteaux dont le débouché principal est l'alimentation animale. Enfin, le traitement de raffinage des huiles brutes génère des effluents et des résidus (mucilages, savons, terres, silices et charbons usagés...) dont la valorisation est difficile et le retraitement de plus en plus coûteux.

C'est dans ce contexte que s'inscrivent les recherches menées au Laboratoire de Chimie Agroindustrielle pour la mise au point de nouveaux procédés de fractionnement de la graine de tournesol et de traitement des huiles, dans des unités de tailles modérées, polyvalentes et flexibles, permettant une transformation locale, proche des sites de production agricole, et assurant une valorisation combinée de l'extrait lipidique et des coproduits de trituration et de raffinage. Plusieurs travaux ont été réalisés et se poursuivent au laboratoire concernant la transformation chimique des huiles de tournesol et la valorisation des tourteaux pour l'obtention de colles et de nouveaux agromatériaux composites.

Notre étude a quant à elle porté sur :

- l'optimisation des conditions opératoires du fonctionnement de la graine de tournesol en extrudeur bi-vis,
- et la mise au point d'un procédé de purification des huiles brutes par ultrafiltration.

Après avoir situé la production d'huile de tournesol dans le contexte de la filière agroindustrielle de transformation des graines oléagineuses, et rappelé les principales étapes des procédés de trituration et de raffinage des huiles, nous présenterons dans le premier chapitre de ce mémoire le bilan bibliographique des connaissances sur lesquelles s'appuient notre choix :

- de la technologie bi-vis pour le fractionnement et la transformation de matières végétales, et en particulier l'expression des huiles de graines oléagineuses,
- des techniques de filtration sur membrane pour la purification des milieux lipidiques, et en particulier d'ultrafiltration pour la séparation des phospholipides.

Le second chapitre sera consacré à la mise en œuvre d'un extrudeur bi-vis pilote pour la préparation et le pressage des graines de tournesol à travers l'étude de l'influence des profils de vis et de la configuration du fourreau, ainsi que des principales variables opératoires

température, vitesse de rotation des vis et débits de graine sur les rendements d'expression et les qualités des huiles et tourteaux obtenus.

Dans le troisième chapitre, l'extraction par solvant et le couplage de l'expression et l'extraction des huiles de tournesol en extrudeur bi-vis seront étudiés en vue d'obtenir un déshuilage poussé des tourteaux.

Enfin, le dernier chapitre sera consacré à la purification des huiles obtenues par pressage des graines de tournesol en extrudeur bi-vis. La comparaison des membranes d'ultrafiltration et l'étude de l'influence des conditions opératoires de température, pression transmembranaire et vitesse tangentielle sur les flux de perméat, la rétention des phospholipides et la clarification des huiles permettront d'évaluer les possibilités offertes par un tel procédé de séparation.



# *Chapitre I*

*Le tournesol pour la production  
d'huile: Situation des connaissances*



## I.1. EVOLUTION DE LA FILIERE TOURNESOL

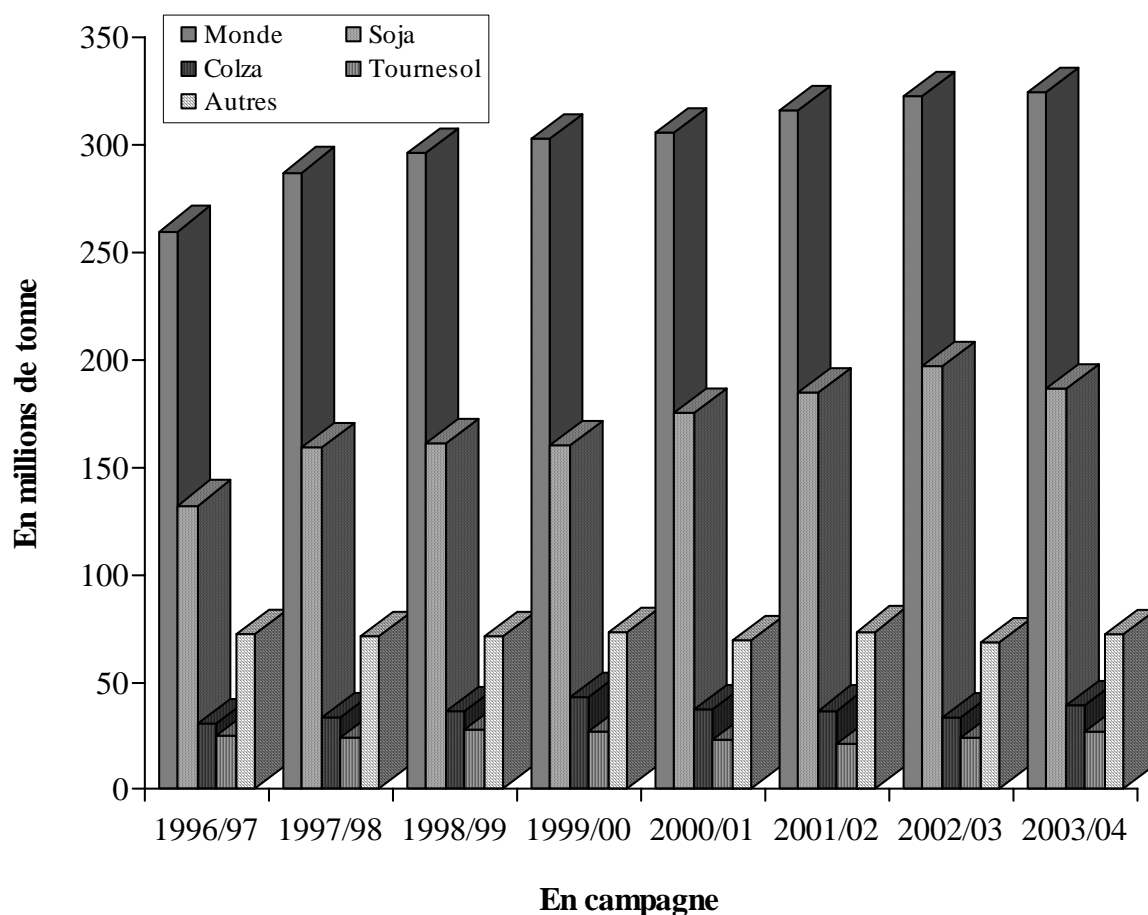
### I.1.1. Tournesol, des origines à nos jours

Le tournesol est une plante oléagineuse annuelle dont le nom scientifique est *Helianthus annuus* L. L'appellation tournesol provient de sa tendance à se tourner vers le soleil pendant la journée, alors que son nom scientifique fait référence à la forme caractéristique de son inflorescence composée, ou capitule : en grec *Helios* signifie soleil et *anthos* signifie fleur. L'appellation anglaise et allemande est quant à elle la traduction littérale du nom scientifique avec *sunflower* et *sonnenblume*, alors que l'appellation espagnole *girasol* est la même que l'appellation française.

Le tournesol est sans doute l'une des plus anciennes espèces, endémique dans le sud de l'Amérique du Nord, dont les plus anciennes traces de culture, trouvées en Arizona, ont été datées à 3000 ans avant notre ère. Cultivé par les amérindiens à des fins alimentaires (graine crue ou farine), mais sans doute aussi à d'autres fins (médicinale, colorante, ...), le tournesol avait aussi une fonction ornementale et symbolique, lié à sa forme de soleil, comme en atteste les décorations de temples du soleil aztèques, au Pérou. C'est pour cette fonction ornementale que le tournesol a été introduit en Espagne au retour des explorateurs espagnols, au début du 16<sup>ème</sup> siècle (Campbell, 1983).

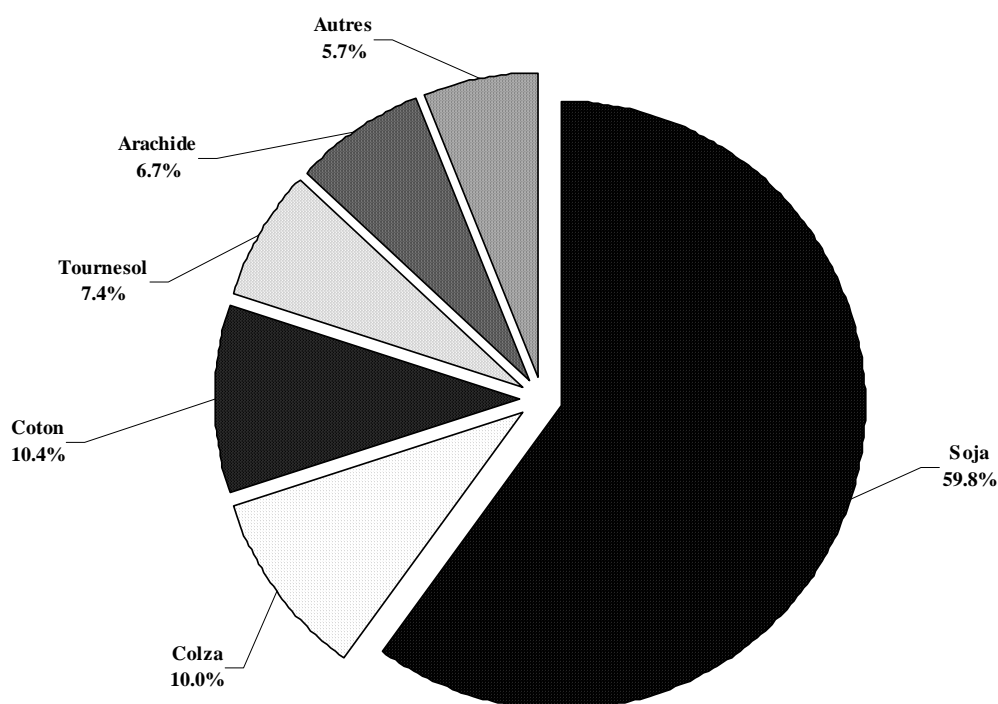
Devenue espèce florale commune dans les jardins espagnols, le tournesol est diffusé en France et dans toute l'Europe, initialement comme plante ornementale. Mais d'autres utilisations de cette plante géante, qui avait l'avantage de pousser très vite, ne tardent pas à apparaître : les feuilles pour l'alimentation du bétail, les pétales pour la teinture, les tiges pour le papier, et surtout les graines pour l'huile. La culture du tournesol, introduite par Pierre de grand en Russie à la fin du 16<sup>ème</sup> siècle, y prend une grande importance car pourvoyeur d'huile dont la consommation était autorisée même pendant la période du carême. Ce n'est cependant que plus de deux siècles plus tard que débutera en Russie la production industrielle d'huile de tournesol. A la fin du 19<sup>ème</sup> siècle, le tournesol est une production agricole majeure en Russie, avec le développement de variétés adaptées localement. Réintroduit en Amérique du Nord, il y connaît un grand succès. En Europe, et particulièrement en France, il faudra attendre l'introduction des variétés précoces provenant de Russie en 1960 et les résultats des programmes de sélection pour l'amélioration des rendements de la précocité et de la résistance aux maladies pour voir le développement spectaculaire des surfaces cultivées.

Ainsi, dans un contexte d'augmentation de la production mondiale d'oléagineux, passant entre 1996/97 et 2003/04 de 260 à 324 millions de tonne (Figure I.1). Le tournesol occupe une quatrième place (7.4%), après le soja qui domine la production (59.8%), assez proche des productions de colza (10.0%), de coton (10.4%) et d'arachide (6.7%) (Figure I.2).

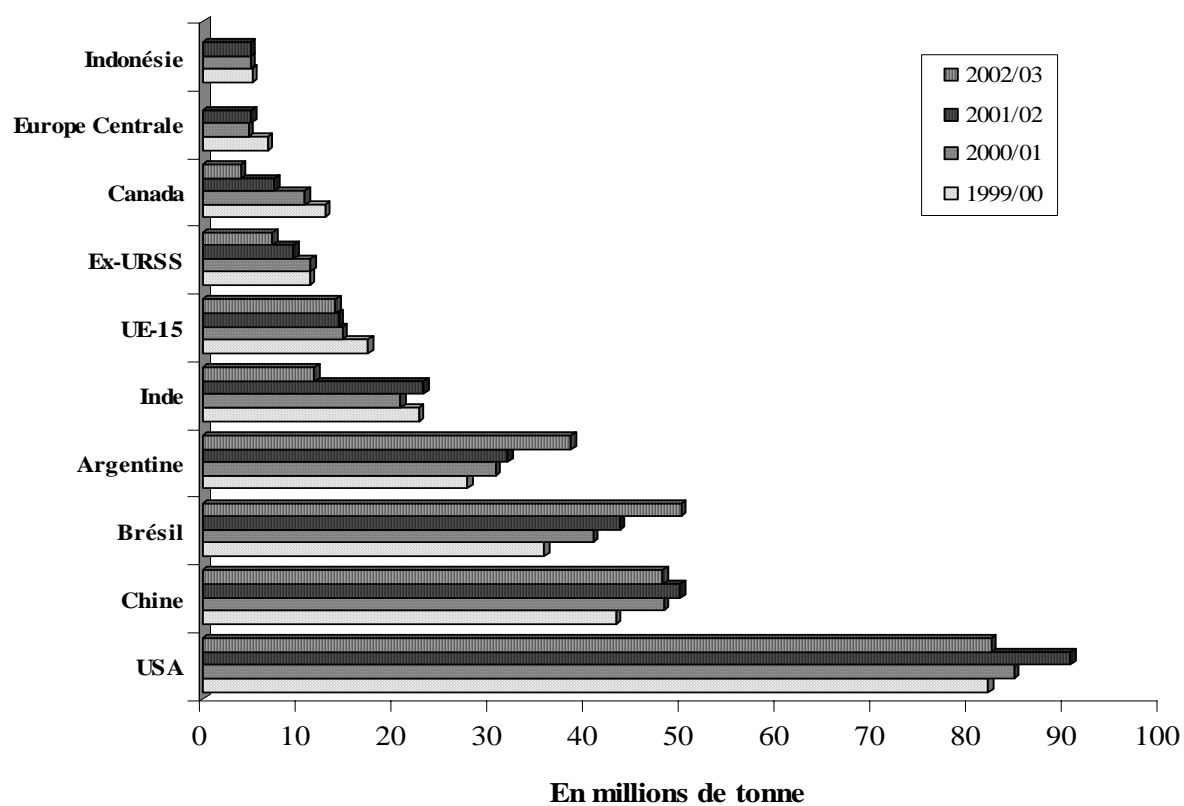


**FIGURE I.1.** Evolution de la production mondiale de graines oléagineuses (Anonyme, 2005)

Si la majeure partie de la production d'oléagineux est réalisée sur le continent américain (USA, Brésil, Argentine, Canada) et sur le continent asiatique (Chine, Inde, Indonésie) (Figure I.3), le tournesol est essentiellement produit en Europe (UE-15, Europe Centrale et ex-URSS), bien que l'Argentine soit aussi un producteur important (Tableau I.1). La production du tournesol croît d'environ 3% chaque année et devrait atteindre 50 millions de tonne à l'horizon 2020, ce qui représenterait 10% de la production globale de graines oléagineuses (Tableau I.2).



**FIGURE I.2.** Répartition de la production mondiale de graines oléagineuses en 2002/03 (Anonyme, 2005)



**FIGURE I.3.** Principaux pays producteurs de graines oléagineuses dans le monde entre 1999/00 et 2002/03 (Gunstone, 2002a; Anonyme, 2005)

**TABLEAU I.1.** Production de tournesol (en millions de tonne) dans le monde pour la période 1996/97 à 2002/03 (Gunstone, 2002b; Anonyme, 2005)

	<b>96/97</b>	<b>97/98</b>	<b>98/99</b>	<b>99/00</b>	<b>00/01</b>	<b>01/02</b>	<b>02/03</b>
UE	3.91	4.08	3.44	3.12	3.33	3.03	2.81
ex-URSS	5.29	5.42	5.76	7.39	7.82	5.44	7.23
USA	1.67	1.67	2.39	1.97	1.61	1.55	1.13
Argentine	5.45	5.63	7.18	5.76	2.97	3.75	3.75
Chine	1.42	1.18	1.46	1.76	1.95	1.75	1.90
Europe Centrale	3.11	2.25	2.82	3.31	2.21	/	/
Inde	1.25	0.89	0.94	0.87	0.81	/	/
Turquie	0.67	0.67	0.85	0.80	0.58	/	/
Afrique du Sud	0.56	0.58	1.11	0.53	0.54	/	/
Autres	1.19	1.10	1.43	1.41	1.36	/	/

**TABLEAU I.2.** Production de graine et son estimation (en millions de tonne) en 2016-20 (Gunstone, 2002b)

	<b>Dix graines oléagineuses majeures</b>	<b>Graines de tournesol</b>	<b>Répartition de dix graines (%)</b>
1976-80	142	12.4	8.7
1986-90	203	20.5	10.1
1996-00	279	25.4	9.1
2006-10	361	34.5	9.6
2016-20	440	44.7	10.1

Aujourd'hui, ce sont effectivement les graines qui apportent la plus grande valeur ajoutée au tournesol, et déterminent sa valeur économique. Elles contiennent 40 à 42% d'huile, qui représente 80% de leur valeur économique. La quasi totalité des graines de tournesol produites est triturée pour la production d'huile. L'huile de tournesol est au quatrième rang de la production mondiale (8%), après l'huile de soja (30%), l'huile de palme (26%) et l'huile de colza (14%) (Anonyme, 2005). La trituration des graines conduit aussi à un tourteau, qui représente 47% de la graine et contient 40 à 45% de protéines. Ils sont utilisés essentiellement pour l'alimentation animale, et occupent la cinquième position de la production mondiale de tourteau (4%) largement dominée par les farines de soja (60%).

Les variétés classiques de tournesol produisent des huiles riches en acide linoléique (C18:2,  $\approx$  60%), à faible teneur en acide oléique (C18:1,  $\approx$  20%) et pratiquement sans acide linolénique (C18:3,  $<$  1%). Néanmoins, depuis la fin des années 70, des mutants dont les graines sont riches en acide gras mono insaturé C18:1, dits tournesol oléique, sont apparus en ex-URSS. Le développement des espèces riches en acide oléique est devenu un objectif important aux Etats-Unis et en France. Ainsi aux Etats-Unis, en 1998, 40 000 hectares d'une variété enrichie en acide oléique ont été cultivées pour une production de 20 à 25 000 tonnes d'huile, et cette surface cultivée est passée de 160 000 hectares en 1999 à 400 000 hectares en 2000 (Triboï-Blondel, 2000). De nombreux travaux ont été dédiés ces dernières années au développement de la variété de tournesol à haute teneur en acide oléique, supérieure à 90% (Cole *et al.*, 1998; Anonyme, 1999; Lagravere *et al.*, 2000a; Lagravere *et al.*, 2000b; Baldini *et al.*, 2000). L'augmentation de l'intérêt pour cette variété a été provoquée par leur stabilité naturelle à l'oxydation qui est intéressante pour les applications en friture (Flagella *et al.*, 2002) et par les recommandations de consommation d'acides gras mono insaturés pour limiter le cholestérol. Mais d'autres applications dans le domaine non alimentaire commencent à voir le jour. Ainsi environs 300 000 tonnes d'huiles de tournesol oléique sont produites annuellement (Gunstone, 2002b). La majorité de cette production vient des USA et de la France, qui ont fourni 50% de la production mondiale d'huiles de tournesol oléique en 1999.

### **I.1.2. Caractéristiques des graines de tournesol**

#### **I.1.2.1. Structure et composition des graines**

L'akène de tournesol, ce que nous nommons communément "graine", est généralement constitué d'une amande et d'une coque ou d'un péricarpe (Figure I.4) (Karleskind, 1996). La dimension de cette graine varie selon variété, de 7 à 25 mm de longueur et de 4 à 13 mm de largeur. Leur poids est compris entre 30 et 80 g pour 1000 graines.

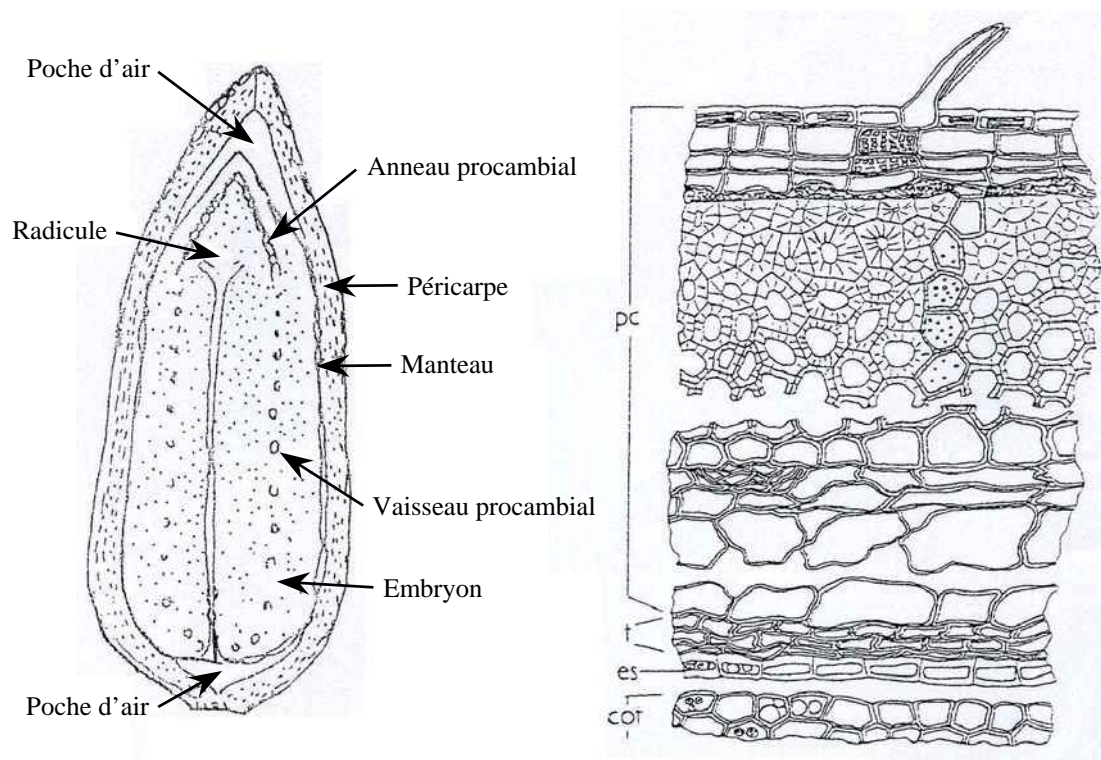
Un akène entier contient :

- Une coque qui constitue 18 à 35% du poids total de la graine (Karleskind, 1996). Campbell (1983) rapporte que la proportion de coque dans la graine de tournesol riche en huile ( $\pm$  23%) est plus faible que dans la graine pauvre en huile ( $\pm$  43%). D'après Canibe *et al.* (1999), la proportion est d'environ 230 g de coque par kg de graine.



- Une amande, qui est formée par une membrane diaphane, un endosperme et un embryon comprenant deux cotylédons, dont les cellules sont remplies des globules d'huile et de corpuscules protéiques.

La graine de tournesol est ainsi essentiellement constituée de lipides, de protéines, d'une fraction ligno-cellulosique et de polysaccharides non cellulosique (Canibe *et al.*, 1999) (Tableau I.3).



**FIGURE I.4.** Graine de tournesol et coupe transversale du péricarpe (pc), du tégument séminal (t), de l'endosperme (es) et des cotylédons (Karleskind, 1996)

TABLEAU I.3. Composition des graines de tournesol (% MS)							
Composés	Graines entières		Amandes		Coques		
Lipides	40-60	44-52	62.9-69.0	50-70	3.1-7.7	2.5-4.5	3-3.5
Protéines	13.5-25.5	15-19	43.4-50.4*	20-35	/	4.5-6.0	3-3.5
Ligno-cellulose	38-55	13-22	1.4-2.5	3-5	41.8-53.3	50-60	60-76.5
Polysaccharide non cellulosique	/	/	3.9-5.1	/	28.4-36.4	/	13-20
Références	Anonyme (1987)	Briffaud (1986)	Canibe <i>et al.</i> (1999)	Anonyme (1987)	Canibe <i>et al.</i> (1999)	Anonyme (1987)	Bazus (1991)

% MS : valeurs rapportées à la teneur en matière sèche de la graine

\*valeur rapportée à l'amande déshuilée partiellement

## I.1.2.2. Composition des huiles de tournesol classique

L'huile extraite du tournesol classique est principalement composée par des triglycérides (98 - 99%), dont les teneurs en acides gras sont présentées dans le tableau I.4. Les composés mineurs et leur teneur sont détaillés dans le tableau I.5.

**TABLEAU I.4.** Composition en acides gras des huiles de tournesol classique

Acides gras	Teneur totale (%)					
C16:0	6.8	5-7	6	7	4.4-5.7	6.4
C18:0	4.7	4-6	5	4	5.6-7.5	5.0
C18:1	18.6	15-25	20	20	17.3-41.3	29.3
C18:2	68.2	62-70	68	68	46.0-68.2	58.3
autres	1.6	< 3	1	< 1	/	1
	(C12:0, 0.5; C14:0, 0.2; C18:3, 0.5; C20:0, 0.4)	(C16:1, ≤ 0.4; C17:0, ≤ 0.1; C18:3, ≤ 0.2; C20:0, <1; C20:1, < 0.5; C22:0, < 1)		(C18:3)		(C20:0, 0.3; C22:0, 0.7)
Références	Kirk-Othmer (1992)	Karleskind (1996)	Gunstone (2000)	Gunstone (2002b)	Izquierdo <i>et al.</i> (2002)	Guinda (2003)

**TABLEAU I.5.** Teneur en composés mineurs des huiles de tournesol

Composés	Teneur totale dans les huiles			
Phospholipides (mg/100 g)	500-1000	/	500-1000	1500
Composition :				
(% de totaux phospholipides)				
a. Phosphatidylcholines	52	/	/	49
b. Phosphatidylethanolamines	19.7	/	/	21
c. Phosphatidylinositols	26	/	/	28
d. Acides phosphatiques	2.2	/	/	2
Stérols (mg/100 g)	/	325-515	250-400	240-450
Tocophérols (mg/100 g)	68.19	44-120	50-80	/
Composition :				
(% de totaux tocophérols)				
a. α-tocophérols	62.26 <sup>a</sup>	91-97	10-15 <sup>a</sup>	48.7 <sup>a</sup>
b. β-tocophérols	/	3-6	0-7 <sup>a</sup>	/
c. γ-tocophérols	/	≤ 2	2-10 <sup>a</sup>	5.1 <sup>a</sup>
d. δ-tocophérols	/	/	0-4 <sup>a</sup>	0.8 <sup>a</sup>
Hydrocarbures (mg/100 g)	/	15-20	8-19	/
Cires (mg/100 g)	30-50	/	/	/
Références	Campbell (1983)	Karleskind (1996)	Bockisch (1998)	Gunstone (2000)

<sup>a</sup>en mg/100 g

### I.1.2.3. Composition des huiles de tournesol oléique

Trois principales variétés de tournesol oléique sont décrites dans la littérature : la variété de tournesol demi-oléique, appelée *NuSun* (Triboï-Blondel, 2000), les variétés riches en oléique, premières variétés cultivées en France, et les nouvelles variétés très riches en oléique (90+). Leur composition en acide gras est donnée dans le tableau I.6.

### **I.1.3. Marché et application des huiles de tournesol**

Environ 21% des graines oléagineuses produites font l'objet d'échanges commerciaux dans le monde, dont 78% de soja et seulement 4% de tournesol. L'Europe et la Chine sont les principaux importateurs des graines oléagineuses, fournis principalement par les USA, le Brésil et l'Argentine.

L'exportation et l'importation de tournesol sont respectivement assurés essentiellement par l'ex-URSS (68.7%) et par l'Union Européenne (69.5%) (Tableau I.7). Mais en 2000/01, ces échanges ne représentaient que 12%, soit 2.80 millions de tonne de la production mondiale de tournesol, car la quasi totalité des graines produites (93%, soit 21.69 millions de tonne) est triturée dans les pays producteurs (Tableau I.8).

**TABLEAU I.7.** Exportation et importation de tournesol (en millions de tonne) dans le monde pour la période 1996/97 à 2000/01 (Gunstone, 2002b)

	<b>96/97</b>	<b>97/98</b>	<b>98/99</b>	<b>99/00</b>	<b>00/01</b>
<b>EXPORTS</b>					
Europe centrale	0.36	0.24	0.52	0.95	0.39
Ex-URSS	2.38	1.72	1.83	1.30	1.91
Autres	0.53	1.06	0.58	0.67	0.50
<b>IMPORTS</b>					
UE-15	2.32	2.02	2.70	2.23	1.94
Turquie	0.53	0.55	0.77	0.47	0.54
Autres	0.45	0.46	0.42	0.29	0.31

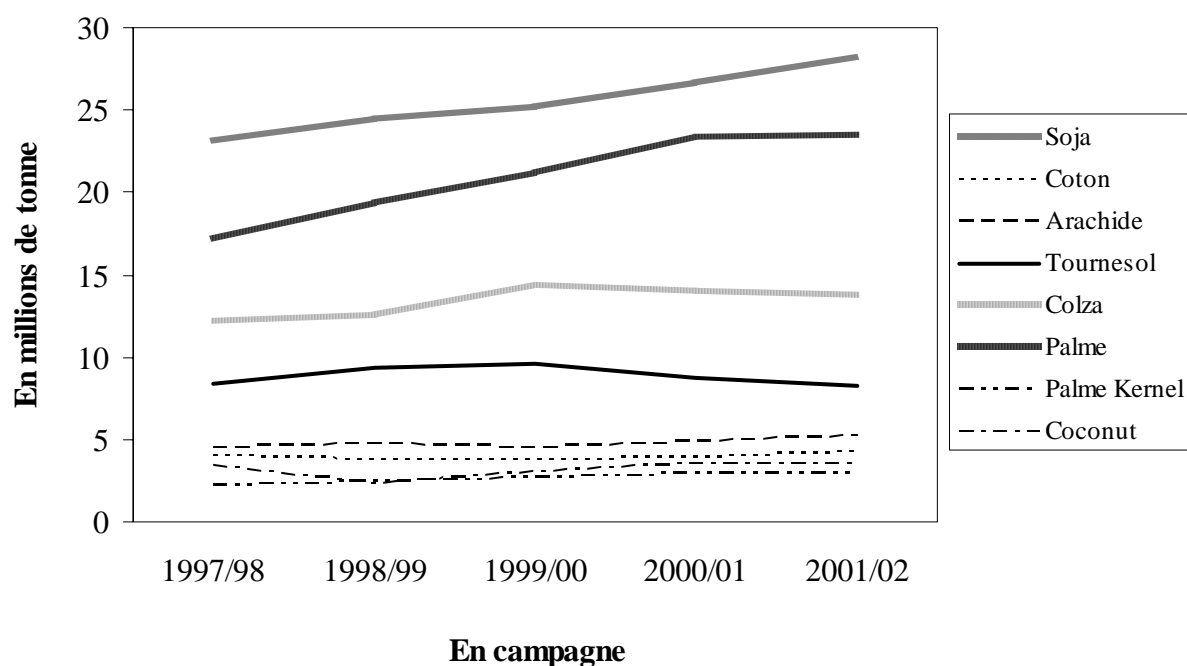
**TABLEAU I.6.** Composition en acides gras des huiles de tournesol oléique

Acides gras	Riche oléique							90+ type					NuSun	
C16:0	3.3	3	4	3.2-4.1	6	2.5-4.0	4.7	3.5-4.0	3.0-3.5	/	2.76-4.10	3	< 4-5	3.1-4.1
C18:0	4.8	5	2	3.2-4.6	4	3.5-4.1	3.8	1.0-1.5	2.7-3.6	/	2.09-3.16	4	3-4	4.3-4.8
C18:1	81.9	83	80-92	79.7-83.3	83	84.8-88.7	80.2	90.5-91.0	90.5-91.6	90.3-90.6	91.3-93.9	90	60-65	59.4-66.9
C18:2	7.6	9	3-10	7.0-10.8	5	2.7-5.7	9.5	2.8-3.0	1.6-3.3	1.48-1.54	0.98-3.25	3	25-30	23.0-29.7
C18:3	0.4	/	/	0.1	< 1	/	0.3	0.5-0.8	/	/	0.07-0.15	/	< 1	/
autres	2	/	1	1.54-1.84	/	/	1.5	/	/	7.88-8.24	0.06-0.21	/	/	/
Références	Kirk-Othmer (1992)	Karleskind (1996)	Anonyme (1999)	Anonyme (2002)	Gunstone (2002b)	Izquierdo <i>et al.</i> (2002)	Guinda <i>et al.</i> (2003)	Anonyme (1999); Gunstone (2002b)	Cole <i>et al.</i> (1998)	Lagravere <i>et al.</i> (2000a)	Lagravere <i>et al.</i> (2000b)	Baldini <i>et al.</i> (2000)	Gunstone (2002b)	Izquierdo <i>et al.</i> (2002)

**TABEAU I.8.** Bilans 1995-2000 de la production, du marché et de l'utilisation des graines de tournesol (en millions de tonne) (Gunstone, 2002b)

	96/97	97/98	98/99	99/00	00/01
Production	24.41	23.46	27.38	26.91	23.34
Exportation	3.27	3.02	3.93	2.92	2.80
Importation	3.30	3.03	3.89	2.99	2.79
Trituration	22.50	21.10	23.04	23.42	21.69
Autres	0.45	0.46	0.42	0.29	0.31

En cinq ans, de 1997 à 2002, la production mondiale de l'ensemble des huiles oléagineuses (119.1 millions de tonne) a progressé de 20% (Figure I.5) essentiellement sous forme d'huile de soja et de palme, majoritairement produite en Chine et aux USA. En 2001/02, ils ont fourni 28% de la production mondiale d'huiles, suivis de l'UE-15 avec 13%, la Malaisie 11%, l'Indonésie 8%, l'Inde 6% et le Brésil 5%. L'huile de tournesol est principalement produite dans l'ex-URSS, dans l'Union Européenne (spécialement en France et en Espagne) et en Argentine (Tableau I.9) pour une production annuelle d'environ 9 millions de tonne.

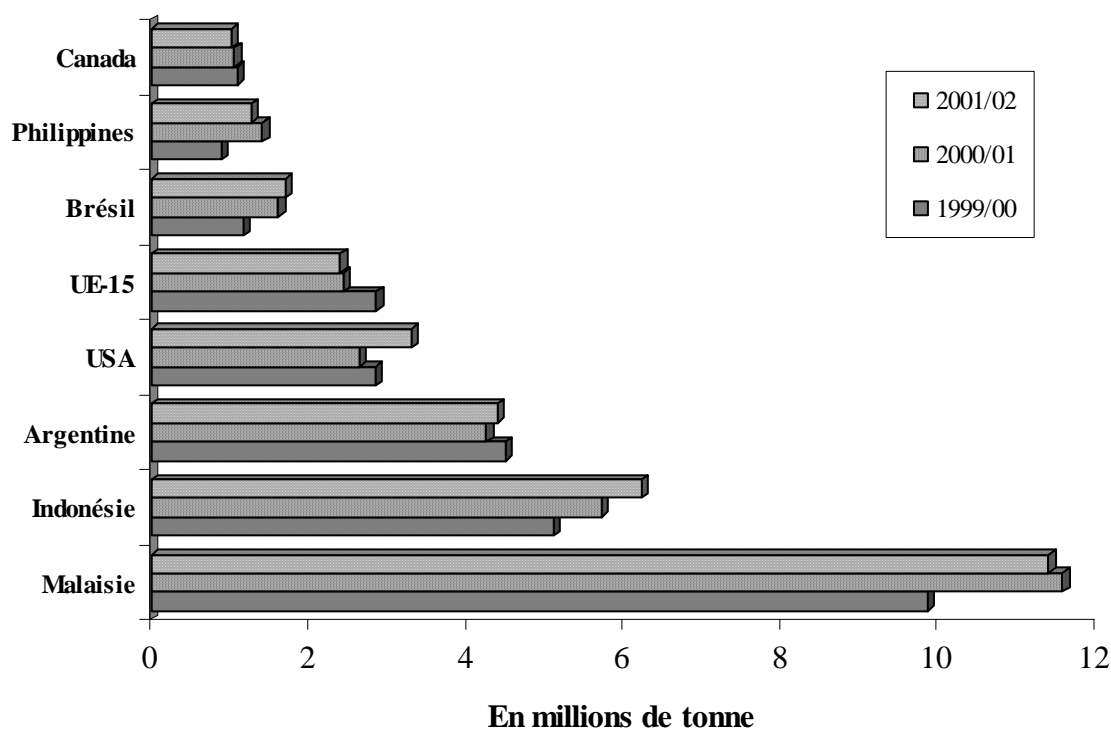


**FIGURE I.5.** Evolution de la production mondiale d'huiles oléagineuses (Gunstone, 2001; Gunstone, 2002c)

**TABLEAU I.9.** Production des huiles de tournesol (en millions de tonne) dans le monde pour la période 1996/97 à 2000/01 (Gunstone, 2002b)

	96/97	97/98	98/99	99/00	00/01
UE-15	2.48	2.15	2.21	2.12	2.04
Ex-URSS	1.23	1.26	1.46	2.22	2.40
Europe Centrale	1.01	0.79	0.89	0.80	0.70
Argentine	2.16	2.16	2.35	2.14	1.60
USA	0.36	0.41	0.50	0.45	0.37
Turquie	0.50	0.54	0.63	0.52	0.47
Afrique du Sud	0.31	0.27	0.26	0.31	0.29
Autres	1.06	0.86	0.98	1.01	1.00

Les principaux exportateurs d'huiles oléagineuses sont la Malaisie et l'Indonésie (Figure I.6). L'huile de palme domine le marché avec 52% du total des échanges en 2001/02 (17 millions de tonne) contre seulement 6% pour le tournesol (2 millions de tonne). En 2001/02, le principal importateur était l'Inde, suivi de l'Union Européenne.



**FIGURE I.6.** Principaux pays exportateurs d'huiles oléagineuses dans le monde entre 1999/00 et 2001/02 (Gunstone, 2002a)

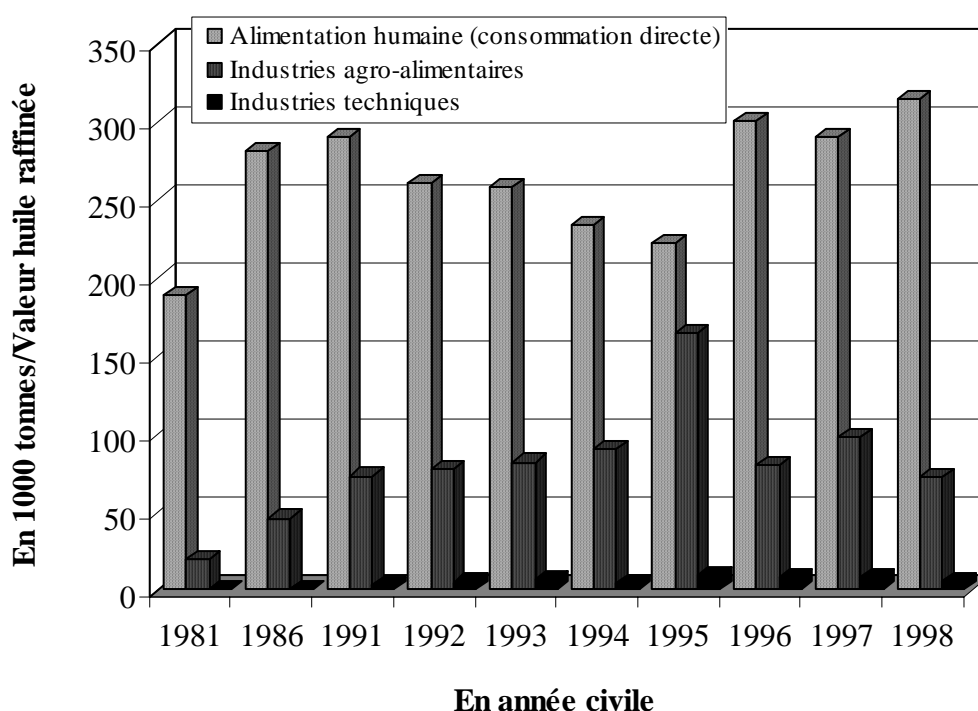
L'exportation des huiles de tournesol est essentiellement assurée par l'Argentine (49.8%), alors que l'importation est dispersée dans beaucoup de pays (Tableau I.10). La majorité de l'huile de tournesol (9 millions de tonne) est transformée. Cette consommation est principalement réalisée dans l'Union Européenne (22.7%) et dans l'ex-URSS (21.6%). En 2020, la transformation de l'huile de tournesol devrait atteindre 16.55 millions de tonne.

**TABLEAU I.10.** Exportation, l'importation et la consommation des huiles de tournesol (en millions de tonne) dans le monde pour la période 1996/97 à 2000/01 (Gunstone, 2002b)

	96/97	97/98	98/99	99/00	00/01
<b>EXPORTATION</b>					
UE-15	0.44	0.28	0.23	0.18	0.16
Ex-URSS	0.10	0.09	0.10	0.42	0.53
Europe Centrale	0.45	0.33	0.26	0.17	0.10
Argentine	1.73	1.66	1.87	1.48	1.18
Autres	0.56	0.64	0.84	0.48	0.40
<b>IMPORTATION</b>					
Inde	0.42	0.13	0.55	0.57	0.45
Algérie	0.24	0.24	0.27	0.23	0.23
UE-15	0.05	0.19	0.21	0.12	0.17
Europe Centrale	0.24	0.35	0.16	0.14	0.13
Autres	2.25	2.14	1.81	1.19	1.41
<b>CONSOMMATION</b>					
UE-15	2.12	2.07	2.18	2.08	2.08
Europe Centrale	0.81	0.79	0.82	0.76	0.76
Ex-URSS	1.50	1.51	1.62	1.85	1.98
Afrique du Sud	0.45	0.42	0.39	0.38	0.37
Argentine	0.48	0.48	0.50	0.53	0.54
Inde	0.82	0.45	0.79	0.85	0.72
Turque	0.62	0.61	0.70	0.61	0.54
Autres	2.42	2.26	2.17	2.30	2.18

Le principal domaine d'application des huiles de tournesol est l'alimentation humaine, comme huile de salade, huile de cuisine (*cooking oil*) ou pour la fabrication de margarine (Campbell, 1983). Sa richesse en acide linoléique et sa flaveur assez neutre ont contribué à faire de l'huile de tournesol, une huile attrayante pour l'utilisation alimentaire. Dans les années 1980, elle a progressivement remplacé l'huile d'arachide. Les huiles de tournesol oléique ont plus récemment fait l'objet d'un intérêt croissant en raison de leur stabilité qui les rend plus propre à la cuisson. Ainsi la composition intermédiaire de l'huile de tournesol demi-oléique, appelée *NuSun*, produite aux USA lui permet de remplacer les huiles de palme, de coton, de soja, de tournesol classique et de colza. Par ailleurs, l'acide oléique possède des qualités nutritionnelles recherchées dans l'alimentation humaine et les huiles à haute teneur en acide oléique interviennent dans la formulation d'huile de table à base de mélange d'huiles.

Dans le domaine non alimentaire, la part d'utilisation des huiles de tournesol est faible (Figure I.7). Cependant l'augmentation programmée ces prochaines années de la production de biocarburant (dit Diesel Ester ou Ester Méthylique d'Huiles Végétales EMHV) pourrait changer cette donnée, bien qu'elle ne concerne pas que le tournesol (Mittelbach et Schober, 2003; Jewett, 2003). La production de biocarburants/biodiesels a été réalisée en Europe (Tableau I.11) et leur mise en application des directives européennes (5.75% en 2010) conduirait théoriquement à un marché européen (des 15) de 11 millions de tonne de biodiesel, dont 1.9 millions de tonne pour le seul marché français.



**FIGURE I.7.** Evolution des utilisations de l'huile de tournesol en France (Anonyme, 2005)



**TABLEAU I.11.** Production de biodiesels en Europe (en tonnes) (ASEDIS S.O., 2004)

Pays	2002	2003
Allemagne	450 000	700 000
France	366 000	366 000
Italie	210 000	210 000
Autriche	25 000	25 000
Danemark	10 000	10 000
Union européenne	1 065 000	1 300 000

Par ailleurs, de nombreuses nouvelles applications à travers la lipochimie commencent à voir le jour, et l'huile de tournesol oléique constitue un bon candidat comme matière première, d'autant plus que sa teneur en acide oléique est élevée (Tableau I.12).

**TABLEAU I.12.** Application industrielle de l'huile de tournesol oléique (Anonyme, 2002)

	Favorable pour :	Type 80	Type 90
<b>NON ALIMENTAIRE</b>	Lubrifiant/fluide hydraulique	++	++
	<i>Metal working/cutting oils</i>	+	++
	<i>Processing aid (production of plastics, metals)</i>	+	++
	Intermédiaire pour synthèses chimiques	+	++
	Monomère (plastics, <i>coatings</i> )	+	++
	Cosmétique	++	++
	<i>Tenside/surfactants</i>	++	+
	Agents de nettoyage/solvants	++	++
<b>ALIMENTAIRE</b>	<i>Deep fat frying/frying oil</i>	+	++
	Huile de salade	++	++
	<i>Dietary low cholesterine fats (low SAFA)</i>	++	++

D'autres créneaux ont été identifiés comme étant particulièrement appropriés au développement de formulations à base de tournesol oléique. Le tableau I.13 indique de l'aptitude du tournesol oléique à répondre aux attentes de l'industrie chimique (Satgé de Caro et Gaset, 2000).

**TABLEAU I.13.** Arguments favorables à l'utilisation de bases de tournesol oléique comparée à d'autres sources végétales ou bien aux huiles minérales (Satgé de Caro et Gaset, 2000)

Produits	Motivations
Surfactants	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Performances</li> <li>• Stabilité à l'oxydation</li> <li>• Scission du motif oléique en C<sub>9</sub></li> </ul>
Tensioactifs	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Base végétale non agressive</li> <li>• Fluidité de la matière première</li> <li>• Elargissement des gammes</li> </ul>
Emollient/adoucissant Industrie cosmétique	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Tolérance biologique du produit</li> <li>• Fluidité de la matière première, texture adéquate</li> <li>• Autres propriétés : absorption des UV, agent vecteurs de substances actives, polarité, HLB...</li> </ul>
Huile d'ensimage textile	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Eco-compatibilité</li> <li>• Elargissement des gammes</li> <li>• Stabilité thermique</li> </ul>
Solvants	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Biodégradabilité</li> <li>• Faible agressivité</li> <li>• Protection des matériaux</li> </ul>
Adjuvants phytosanitaires	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Eco-compatibilité</li> <li>• Solubilité et vectorisation des principes actifs</li> </ul>
Chimie (intermédiaires de synthèses)	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Modification de la réactivité</li> <li>• Nouvelles propriétés</li> </ul>
Huiles de décoffrage (bâtiment, construction, génie civil)	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Bonne adhésion et répartition correcte de l'huile à la surface du moule</li> </ul>

Le développement de nouvelles applications de ce type d'huile obtenue à partir de graines spécifiques a conduit à envisager le développement de nouveaux procédés spécifiques et adaptés en dimensionnement au traitement de tonnage moins important que ceux des usines de trituration actuelles (en moyenne de 300 à 1 500 t de graines par jour).

## **I.2. PROCEDES DE PRODUCTION D'HUILE DE TOURNESOL**

### **I.2.1. Traitement des graines**

Généralement, les procédés de trituration de graines oléagineuses riches en huile incluent les étapes suivantes : le nettoyage et la préparation des graines, le décortilage, le broyage et l'aplatissage, la cuisson, la pression et l'extraction (Karleskind, 1996). Dans le cas de la graine de tournesol, plusieurs alternatives d'enchaînement de ces étapes sont décrites (Figure I.8) (Campbell, 1983).

#### I.2.1.1. Nettoyage et préparation des graines

L'objectif de l'étape de nettoyage est d'éliminer les impuretés de grande taille (tiges, feuilles, cailloux, pièces métalliques etc...) et les poussières, par tamisage (tamis rotatifs, tamis vibrants) et par passage entre des aimants.

Par ailleurs, les graines de tournesol sont livrées à l'usine avec une humidité maximum de 8 à 9%. L'humidité supplémentaire des graines récoltées est éliminée par les organismes stockeurs. Cependant, dans le cas du décortilage des graines un séchage préalable jusqu'à une humidité de 5 à 6% peut être effectué pour mieux désolidariser l'amande de son enveloppe.

#### I.2.1.2. Décortilage

Le décortilage est l'opération permettant de séparer l'amande de la coque. Cette opération a pour objectif de diminuer la friction et l'usure dans les presses, d'améliorer la qualité de l'huile et du tourteau (Isobe *et al.*, 1992), et bien sûr d'augmenter le rendement de l'étape de pressage (Karleskind, 1996).

Dans le cas des graines de tournesol, la coque représente entre 20 et 30% du poids de la graine (Isobe *et al.*, 1992), et les techniques de décortilage ont fait l'objet de nombreuses études autour des années 1980. Il existe de nombreux types de décortiqueurs industriels (à friction, à percussion et percussion ménagée, centrifuge, pneumatiques) permettant l'élimination de 18 à 22% de coques par rapport à la graine. Selon Campbell (1983), la réduction de 1% de la teneur en coque dans les graines peut augmenter la capacité de pressage jusqu'à 2.5%. Cependant, le décortilage complet des graines peut entraîner une perte d'huile. Actuellement, une bonne opération de décortilage est considérée comme produisant des amandes contenant de 8 à 12% de coque, et des coques contenant 1.5% d'amande.

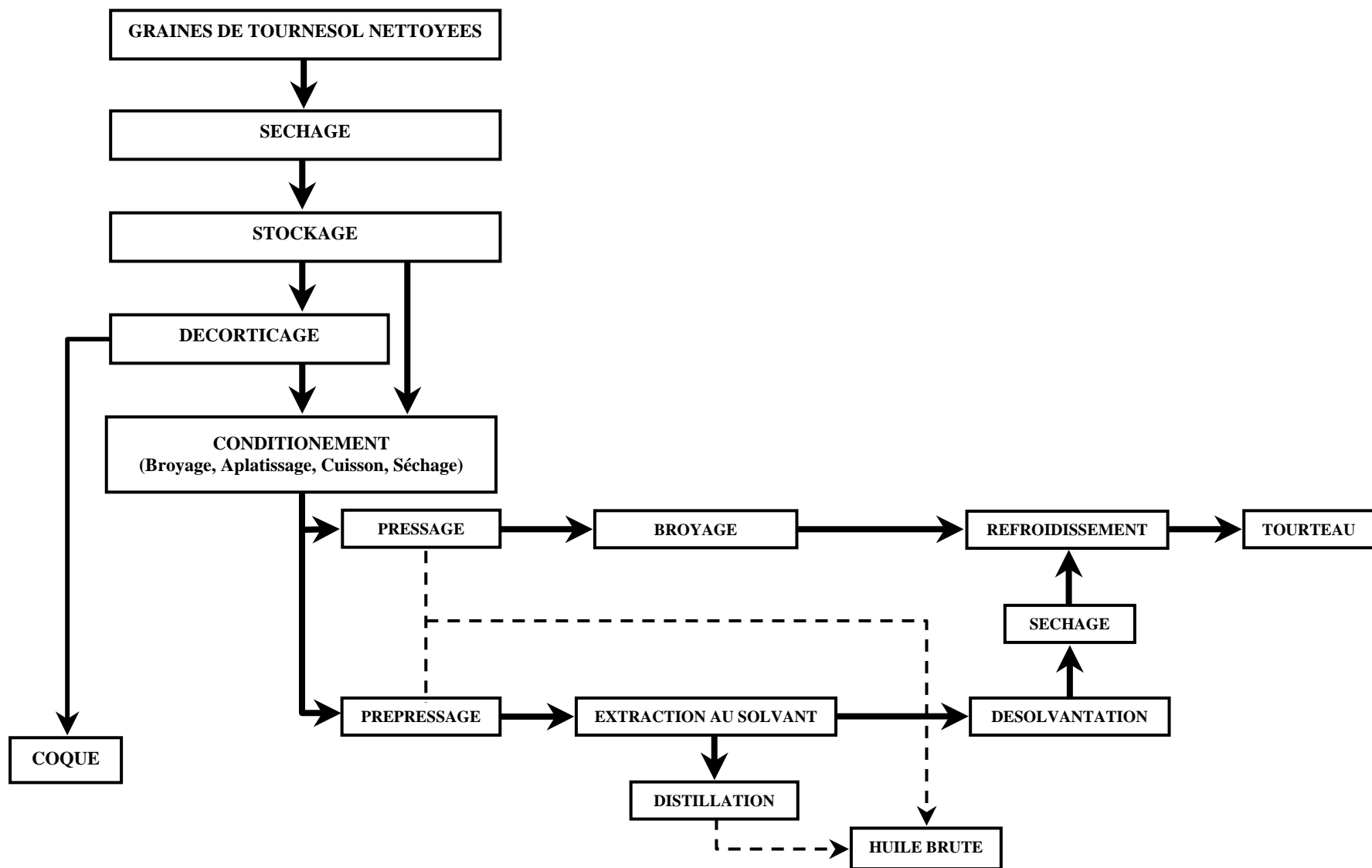


FIGURE I.8. Schéma général des procédés de production d'huile de tournesol (Campbell, 1983)

Le décortiquage des graines de tournesol n'est toutefois pas systématiquement réalisé dans les procédés industriels, car le bilan des coûts supplémentaires induits par le décortiquage (investissement et énergie consommée, perte en huile) n'est pas toujours favorable par comparaison aux gains attendus (augmentation de capacité de pressage, moindre usure, meilleure qualité des huiles brutes et meilleure valeur du tourteau en terme de teneur en protéine). Surtout, le décortiquage pose le problème de la valorisation des coques de tournesol, qui en dépit des travaux qui lui ont été consacrés (Bazus, 1991) n'ont pas trouvé de débouchés satisfaisants, en rapport avec les tonnages produits (de l'ordre de 50 à 100 tonnes/jour pour une huilerie de capacité moyenne), autres que la valorisation énergétique par combustion.

Lorsque l'opération de décortiquage n'est pas réalisée, elle est remplacée par une opération de broyage.

#### I.2.1.3. Broyage et aplatissage

Outre le craquage des coques lorsque la graine de tournesol n'est pas décortiquée, le broyage, réalisé dans un broyeur à marteau ou à cylindres cannelés, a pour objectif d'augmenter le rapport surface/volume. L'aplatissage est une opération de laminage, réalisée par écrasement entre des cylindres lisses, à une température de 40°C permettant d'augmenter la plasticité de la graine. Elle a pour objectif de régler la forme et les dimensions des particules en écailles d'épaisseur uniforme. Ainsi, les graines de tournesol décortiquées sont généralement broyées jusqu'à 0.35 mm afin de faciliter la rupture de la structure cellulaire et la libération des huiles lors du pressage. Les tourteaux pressés sont aplatissés jusqu'à une épaisseur de 0.2 à 0.3 mm pour faciliter l'extraction par un solvant (Isobe *et al.*, 1992). Mais dans le cas des graines de tournesol, le broyage et l'aplatissage sont réalisés avant pressage, dont ils réduisent la consommation énergétique, car ces opérations sont aussi favorables pour les étapes de cuisson et de séchage des graines.

#### I.2.1.4. Cuisson et séchage

La cuisson est une étape de préparation des graines très importante pour l'efficacité de pressage et la qualité des huiles. Elle est menée dans des cuiseurs verticaux ou horizontaux continus, à température inférieure à 100°C et sans perte d'humidité (88°C et 8 - 9% d'eau dans le cas des graines de tournesol) (Williams, 1997). Elle permet de stériliser les graines en détruisant les bactéries et les champignons, d'inactiver les enzymes susceptibles d'affecter la

qualité de l'huile et du tourteau, de coaguler les protéines membranaires, assurant ainsi la libération des gouttelettes lipidiques.

Le séchage, réalisé ensuite dans un sécheur séparé ou dans un compartiment spécifique du cuiseur, à plus haute température (110°C dans le cas des graines de tournesol) permet de déshydrater les graines broyées, aplaties et cuites jusqu'à des teneurs en eau propices au pressage (3% d'humidité dans le cas des graines de tournesol). Cette opération contribue au durcissement de la structure et diminue la viscosité de l'huile. Elle est aussi favorable à l'étape d'extraction par un solvant après pressage.

#### I.2.1.5. Pressage

Le pressage est l'opération qui permet d'exprimer le liquide huileux hors des cellules de l'amande par une action mécanique de compression, et de le séparer du solide résiduel, qui prend le nom de tourteau gras.

**Historiquement la production commerciale d'huile d'oléagineux était réalisée dans des presses hydrauliques.** Très efficaces, permettant d'atteindre des pressions exercées de l'ordre de  $500 \text{ kg/cm}^2$  ( $\approx 490.4 \text{ bars}$ ) (François, 1974), mais discontinues, ces presses hydrauliques sont surtout utilisées pour des applications particulières et des productions pratiquement artisanales. Leur mise en œuvre a cependant permis d'étudier l'influence de nombreux facteurs : la pression appliquée, la vitesse de descente du piston ou vitesse de compression, la masse de graine rapportée à l'unité de surface de pressage et l'épaisseur du gâteau, la durée de pressage, la température du gâteau et la teneur en eau, pour de nombreuses matières premières, brutes ou prétraitées (Tableau I.14).

De façon générale, l'étude des paramètres de pressage hydraulique montre que, quelque soit le type de graine oléagineuse, l'augmentation de la pression appliquée, de la température du gâteau et de la durée de pressage favorise le rendement d'expression en huile. Les durées de pressage explorées allaient de quelques minutes à quelques heures, mais ces dernières seront d'autant plus courtes que la pression est élevée et que l'épaisseur du gâteau est faible. Les observations relatives à l'effet de la vitesse et de l'épaisseur de pressage sur le rendement d'expression montrent qu'une réduction de la vitesse et de l'épaisseur de pressage tend à accroître le rendement en huile, tous autres paramètres étant gardés constants.

Singh *et al.* (1984) ont étudié l'effet des caractéristiques de pressage du tournesol sur la teneur résiduelle en huile dans le tourteau. Ils ont testé 31 combinaisons des facteurs comprenant la pression (14, 28, 42, 56 et 70 MPa), le temps de pressage (4, 5.5, 7, 8.5 et 10

**TABLEAU I.14.** Principaux résultats de l'étude de l'influence des conditions opératoires de pressage d'oléagineux en presse hydraulique

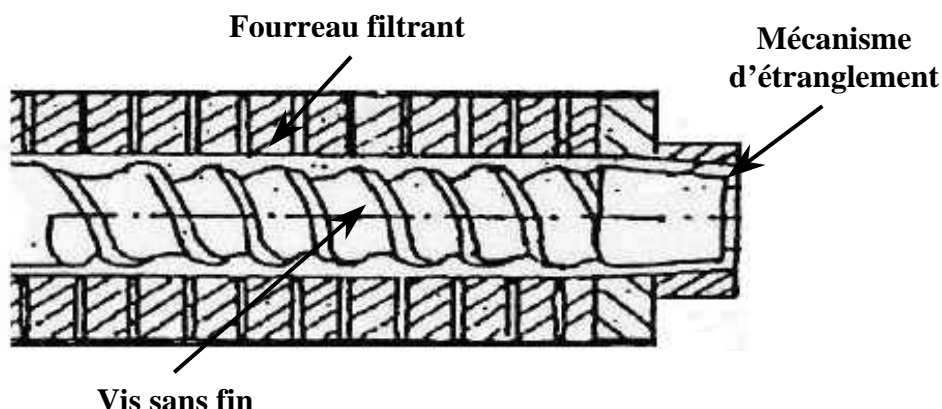
Nature de la graine	Facteurs étudiés et domaine expérimental	Influence globale	Meilleures conditions	Références
Coton	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Epaisseur de gâteau (h) : 5 à 65 mm</li> <li>• 13.8 MPa, 60 min, 75-100°C</li> </ul>	Teneur résiduelle en huile↓ → h↓	Epaisseur de gâteau minimale	Hichox (1953)
<ul style="list-style-type: none"> <li>• Tournesol entier</li> <li>• Tournesol décortiqué</li> <li>• Tournesol broyé</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Pression (P) : 14, 28, 42, 56, 70 MPa</li> <li>• Durée (t) : 4, 5.5, 7, 8.5, 10 min</li> <li>• Température (T) : 20, 35, 50, 65, 80°C</li> </ul>	Teneur résiduelle en huile↓ → P↑, t↑, T↑	Teneur résiduelle en huile minimale (1%) → Tournesol entier à 6% de teneur en eau, 70 MPa, 20°C, 7 min	Singh <i>et al.</i> (1984)
Noix de cajou	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Vitesse de compression (v) : 2 à 0.1 mm/min</li> <li>• Température (T) : 20 à 140°C</li> </ul>	Rendement en huile↑ → T↑, v↓	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Température maximale</li> <li>• Vitesse minimale</li> </ul>	Mrema et McNulty (1986)
<ul style="list-style-type: none"> <li>• Tournesol</li> <li>• Lin</li> <li>• Ricin</li> <li>• Colza</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Pression (P) : 20, 30, 50, 75, 120 bars à 95°C</li> <li>• Température (T) : 35, 55, 75, 95, 115°C à 75 bars</li> <li>• 600 min, 1 mm/s, 200 g</li> </ul>	Rendement en huile↑ → P↑ (colza, lin, ricin) → P ≤ 50 bars (tournesol) → T↑ (lin, ricin)	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Tournesol : 50 bars, 35°C → rendement maximum de 80%</li> <li>• Colza : 120 bars, 35°C</li> <li>• Lin et ricin : 115°C, 120 bars</li> </ul>	Lanoisellé (1994)
Colza	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Humidité (H) : 3.58, 6.55, 9.62%</li> <li>• Température (T) : 85, 95, 105 et 115°C</li> <li>• 100 bars, 120 min, 1 mm/s, 200 g</li> </ul>	Rendement en huile↑ → T↑, H↓	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Température maximale</li> <li>• Humidité minimale</li> </ul>	
Jojoba	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Pression (P) : 0 à 35.4 MPa</li> <li>• Température ambiante</li> </ul>	Rendement en huile↑ → P↑	Pression maximale	Abu-Arabi <i>et al.</i> (2000)

min) et la température (20, 35, 50, 65 et 80°C) pour la graine entière, la graine décortiquée et les graines finement ou grossièrement broyées. Les résultats ont montré que le facteur le plus influant est la pression, suivi de la durée de pressage puis de la température. Dans le cas des graines entières, la durée de pressage n'était pas significative. En outre, la teneur en huile résiduelle passe par un minimum pour une teneur en eau des graines de 6%. Les auteurs ont ainsi obtenu une teneur résiduelle minimale en huile (1%) dans le cas de la graine entière à 6% de teneur en eau, pressée à 70 MPa et 20°C, pendant 7 minutes.

Plus récemment, Lanoisellé (1994) a étudié l'effet de la température (35, 55, 75, 95 et 115°C) à 75 bars et de la pression (20, 30, 50, 75 et 120 bars) à 95°C sur le rendement en huile pour les graines de tournesol, de lin, de ricin (teneur en huile, respectivement, de 45.7, 40.5 et 48.4% de la matière totale), et de colza (teneur en huile proche de 48% de la matière sèche). Dans tous les cas, les pressages hydrauliques ont été réalisés durant 600 minutes, avec une vitesse de compression du gâteau de 1 mm/s et une masse de graines de 200 g. Les résultats ont montré que le rendement de pressage augmente en fonction de la pression pour les quatre graines testées. Ce comportement est légèrement différent pour le tournesol qui présente un palier dès la pression de 50 bars, avec un rendement maximum obtenu d'environ 80%. L'évolution du rendement de pressage en fonction de la température montre que le rendement est indépendant de la température pour le tournesol et le colza, alors que pour le lin et le ricin la température a une influence importante. Par contre, l'étude de l'effet de l'humidité des graines (3.58, 6.55 et 9.62%) et de la température de pressage (85, 95, 105 et 115°C), effectuée pendant 120 minutes sur 200 g de graine de colza, à 100 bars pour une vitesse de pressage de 1 mm/s, montre que les deux facteurs influent très significativement sur le rendement en huile. Pour chaque température testée, l'humidité optimale de pressage des graines est le minimum testé (3.58%). Les auteurs attribuent l'obtention de rendements plus favorables à faible humidité au fait que les globules lipidiques seraient rendus plus fragiles.

**Aujourd'hui, les procédés d'expression dans les huileries industrielles mettent en œuvre des presses mono-vis continues.** Ces presses sont constituées d'une vis sans fin installée dans un fourreau équipé de filtres à barreaux plus ou moins jointifs, tournant à vitesse généralement lente. Un cône délimite à l'extrémité du fourreau un espace annulaire plus ou moins rétréci et par lequel sort le tourteau (François, 1974).





**FIGURE I.9.** Schéma général de la presse mono-vis

La géométrie de la vis sans fin (diamètre et gradient du diamètre, pas et profondeur des filets), sa vitesse de rotation, le réglage du cône ou de l'entrefer du mécanisme d'étranglement en sortie, sont des facteurs qui permettent de régler le taux de remplissage de la machine, et donc sa capacité, le profil de pression dans le fourreau, et la compression radiale qui s'exerce sur la matière dans le fourreau filtrant. La pression mesurée au collet de sortie peut dépasser, dans certains de ces appareils,  $2000 \text{ kg/cm}^2$ . Ils déterminent aussi l'énergie mécanique requise. L'espacement des barreaux du filtre détermine bien entendu le taux de fines particules entraînées avec l'huile (proportion de "pied").

Comme dans le cas des presses hydrauliques, l'influence des conditions opératoires a fait l'objet de nombreux travaux pour différentes graines (Tableau I.15).

Vadke et Sosulski (1988) ont étudié, sur des graines de colza (teneurs en huile et en eau de 46.3% et de 3.9%), l'effet de la vitesse de rotation des vis (70, 90, 120 rpm) et de l'ouverture de l'entrefer du mécanisme d'étranglement (0.80, 0.61, 0.42, 0.32 et 0.23 mm) sur la pression dans le fourreau, la capacité de pressage et la teneur résiduelle en huile. Dans tous les cas, le pressage est effectué sur une presse mono-vis de Simon-Rosedowns Mini 40 et avec la température de fourreau supérieure à  $80^\circ\text{C}$ . Les résultats montrent que la pression dans le fourreau augmente de 2 à 13 MPa, alors que la capacité de pressage et la teneur résiduelle en huile diminuent de 12 à 4 kg/h et de 22 à 9% lorsque la vitesse de rotation des vis et l'ouverture de l'entrefer du mécanisme d'étranglement diminuent. La teneur résiduelle en huile minimale ( $\pm 9\%$ ) et la pression maximale ( $\pm 13 \text{ MPa}$ ) avec la capacité de pressage de 4 kg graines/h sont donc obtenues à 70 rpm et 0.23 mm.

Pour l'extraction d'huile des graines de lin, Zheng *et al.* (2003) ont étudié deux ouvertures de l'entrefer du mécanisme d'étranglement (8 et 6 mm) pour une vitesse de

**TABLEAU I.15.** Principaux résultats de l'étude de l'influence des conditions opératoires de pressage d'oléagineux en presse à vis

Nature de la graine	Type de presse	Facteurs étudiés et domaine expérimental	Influence globale	Meilleures conditions	Références
Colza entier	Presse à vis Mini 40 (Simon-Rosedowns Ltd.)	<ul style="list-style-type: none"> <li>Vitesse de rotation des vis (<math>S_s</math>) : 70, 90, 120 rpm</li> <li>Ouverture de l'entrefer (h) : 0.80, 0.61, 0.42, 0.32, 0.23 mm</li> <li>&gt; 80°C</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Pression de pressage↑ → <math>S_s</math>↓, h↓</li> <li>Capacité de pressage↓ → <math>S_s</math>↓, h↓</li> <li>Teneur résiduelle en huile↓→ <math>S_s</math>↓, h↓</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Vitesse de rotation des vis minimale</li> <li>Ouverture de l'entrefer minimale</li> </ul>	Vadke et Sosulski (1988)
		<ul style="list-style-type: none"> <li>Température de graine (T) : 20, 40, 60, 80, 100°C</li> <li>Teneur en eau de graine (H) : 4, 5, 6, 8, 10%</li> <li>&gt; 80°C, 120 rpm, 0.42 mm</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Pression de pressage↑ → T↑, H↓</li> <li>Capacité de pressage↑ → T↑, H↓</li> <li>Teneur résiduelle en huile↓→ T↑, H↓</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Température de graine maximale</li> <li>Teneur en eau de graine minimale</li> </ul>	
Colza aplati	Presse à vis Mini 40 (Simon-Rosedowns Ltd.)	<ul style="list-style-type: none"> <li>Température de graine (T) : 20, 40, 60, 80, 100°C</li> <li>&gt; 80°C, 120 rpm, 0.42 mm</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Pression de pressage↑ → T↑</li> <li>Capacité de pressage↑ → T↑</li> <li>Teneur résiduelle en huile↓→ T↑</li> </ul>	Température de graine aplatie maximale	
Tournesol	Presse mono-vis (Suehiro Iron Works)	<ul style="list-style-type: none"> <li>Graine entière décortiquée et non décortiquée</li> <li>32 rpm, 19.4 - 22.9 kg/h</li> </ul>	Rendement↑ et énergie consommée↓ → graine entière non décortiquée	Graine entière non décortiquée → 75% de rendement en huile et 0.67 kW.h/kg d'huile	Isobe <i>et al.</i> (1992)
Lin entier	Presse à vis Komet (Model S 87G, IBG Monforts GmbH & Co)	<ul style="list-style-type: none"> <li>Ouverture de l'entrefer (h) : 8 et 6 mm</li> <li>120°C, 20 rpm</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Pression de pressage↑ → h↓</li> <li>Capacité de pressage↓ → h↓</li> <li>Rendement↑ → h↓</li> </ul>	Ouverture de l'entrefer de 6 mm	Zheng <i>et al.</i> (2003)

**TABLEAU I.15.** Principaux résultats de l'étude de l'influence des conditions opératoires de pressage d'oléagineux en presse à vis (suite)

Nature de la graine	Type de presse	Facteurs étudiés et domaine expérimental	Influence globale	Meilleures conditions	Références
<ul style="list-style-type: none"> <li>• Crambe entier</li> <li>• Crambe entier prétraité (10 min, 100°C)</li> </ul>	Presse à vis Komet (Model S 87G, IBG Monforts Gmbh & Co)	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Teneur en eau de graine (H) : 3.6, 4.7, 5.4, 6.3, 7.5%</li> <li>• 120°C, 20 rpm, 8 mm</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Rendement↑→ H↓</li> <li>• Teneur résiduelle en huile↓→ H↓</li> <li>• Capacité de pressage↓→ H↓</li> </ul>	Teneur en eau de graine minimale	Singh <i>et al.</i> (2002)
Lin entier	Presse à vis Komet (Model S 87G, IBG Monforts Gmbh & Co)	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Teneur en eau de graine (H) : 6.6 à 11.6%</li> <li>• 60°C, 24 rpm, 8 mm</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Rendement↑→ H↓</li> </ul>	Teneur en eau de graine minimale	Zheng <i>et al.</i> (2003)
<ul style="list-style-type: none"> <li>• Lin entier</li> <li>• Lin décortiqué</li> </ul>	Presse à vis Komet (Model S 87G, IBG Monforts Gmbh & Co)	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Teneur en eau de graine (H) : - 6.1 à 11.6% (lin entier) - 7.7 à 11.2% (lin décortiqué)</li> <li>• 60°C, 24 rpm, 6 mm</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Rendement↑→ H↓ (lin entier)</li> <li>• Rendement↑→ H↑ (lin décortiqué)</li> <li>• Rendement↓→ graine décortiquée</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Graine entière non décortiquée</li> <li>• Teneur en eau minimale</li> </ul>	
<ul style="list-style-type: none"> <li>• Lin entier</li> <li>• Lin décortiqué</li> </ul>	Presse à vis Komet (Model S 87G, IBG Monforts Gmbh & Co)	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Teneur en eau de graine (H) : - 6.3 à 12.6% (lin entier) - 6.8 à 11.4% (lin décortiqué 20%) - 6.6 à 11.0% (lin décortiqué 85%)</li> <li>• 60°C, 24 rpm, 6 mm</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Rendement↑→ H↓</li> <li>• Rendement↓→ graine décortiquée</li> <li>• Energie mécanique spécifique↑→ H↓</li> <li>• Energie mécanique spécifique↓→ graine décortiquée</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Graine entière non décortiquée</li> <li>• Teneur en eau minimale</li> </ul>	Zheng <i>et al.</i> (2005)

rotation des vis de 20 rpm et la température de fourreau à 120°C. Comme dans le cas précédent, une réduction de l'ouverture de l'entrefer du mécanisme d'étranglement augmente la pression dans le fourreau et le rendement en huile, mais diminue la capacité de pressage. Les auteurs ont obtenu un rendement en huile maximal (86%) dans le cas de la teneur en eau des graines de 6.1%, pressées avec une ouverture de 6 mm.

Vadke et Sosulski (1988) ont étudié l'effet de la teneur en eau (4, 5, 6, 8 et 10%) et de la température des graines introduites (20, 40, 60, 80, et 100°C) sur la performance de l'expression d'huile des graines de colza avec une teneur en huile de 46.3%. Dans tous les cas, le pressage est effectué à la température de fourreau supérieure à 80°C et 120 rpm, pour une ouverture de l'entrefer du mécanisme d'étranglement de 0.42 mm. Lorsque la température des graines est élevée, la pression et la capacité de pressage augmentent de 4 à 11 MPa et de 10 à 15 kg/h, alors que la teneur résiduelle en huile diminue de 13 à 10%. Par ailleurs, la pression et la capacité de pressage diminuent de 5 à 1.5 MPa et de 12 à 8 kg/h, alors que la teneur résiduelle en huile augmente de 15 à 35%, lorsque la teneur en eau des graines augmente de 4 à 10%.

Singh *et al.* (2002) ont étudié la performance de pressage des graines de crambe. Ils ont étudié l'influence de la teneur en eau des graines (3.6, 4.7, 5.4, 6.3 et 7.5%) pour les graines entières avec ou sans prétraitées par une étape de cuisson (100°C, 10 min). Le pressage est effectué à la température de fourreau de 120°C et à 20 rpm pour une ouverture de l'entrefer du mécanisme d'étranglement de 8 mm. Les résultats ont montré que la diminution de la teneur en eau de 9.2 à 3.6% augmente le rendement en huile de 69 à 80.9% pour les graines prétraitées, et de 67.7 à 78.9% pour les autres graines. Le traitement de cuisson des graines augmente donc le rendement en huile, selon le cas de 3.6 à 7.0%. La teneur en huile résiduelle diminue de 16.3 à 11.1% pour les graines prétraitées, et de 16.9 à 11.9% pour les autres, lorsque la teneur en eau des graines diminue. Comme dans le cas précédent, la diminution de la teneur en eau des graines diminue cependant la capacité de pressage de 5.81 à 5.71 kg/h pour les graines prétraitées, et de 6.09 à 5.19 kg/h pour les autres; elle augmente aussi la teneur en pied dans le filtrat de 0.9 à 7.8% pour les graines prétraitées, et de 1.1 à 5.4% pour les autres. Pour la même ouverture de l'entrefer du mécanisme d'étranglement de 8 mm et les conditions opératoires de 24 rpm et de 60°C, Zheng *et al.* (2003) ont montré une tendance similaire pour les graines de lin : le rendement d'extraction en huile augmente de 62.0 à 76.9% lorsque la teneur en eau des graines diminue de 11.6 à 6.6%.

Tout récemment, Zheng *et al.* (2005) ont étudié l'extraction d'huile des graines de lin en une étape de compression sur une presse mono-vis de laboratoire. Le pressage est effectué à

différentes teneurs en eau des graines (de 6.3 à 12.6%), 24 rpm et 60°C, avec une ouverture de l'entrefer du mécanisme d'étranglement de 6 mm. Ces auteurs ont montré que le rendement d'extraction en huile et l'énergie mécanique spécifique augmentent, respectivement, de 50 à 89.4% et de 81.1 à 104.7 kJ/kg lorsque la teneur en eau des graines diminue de 12.6 à 6.3%. Le rendement en huile maximum (89.4%) est obtenu à une teneur en eau minimale (6.3%) avec une énergie mécanique spécifique maximale de 104.7 kJ/kg (29.1 W.h/kg).

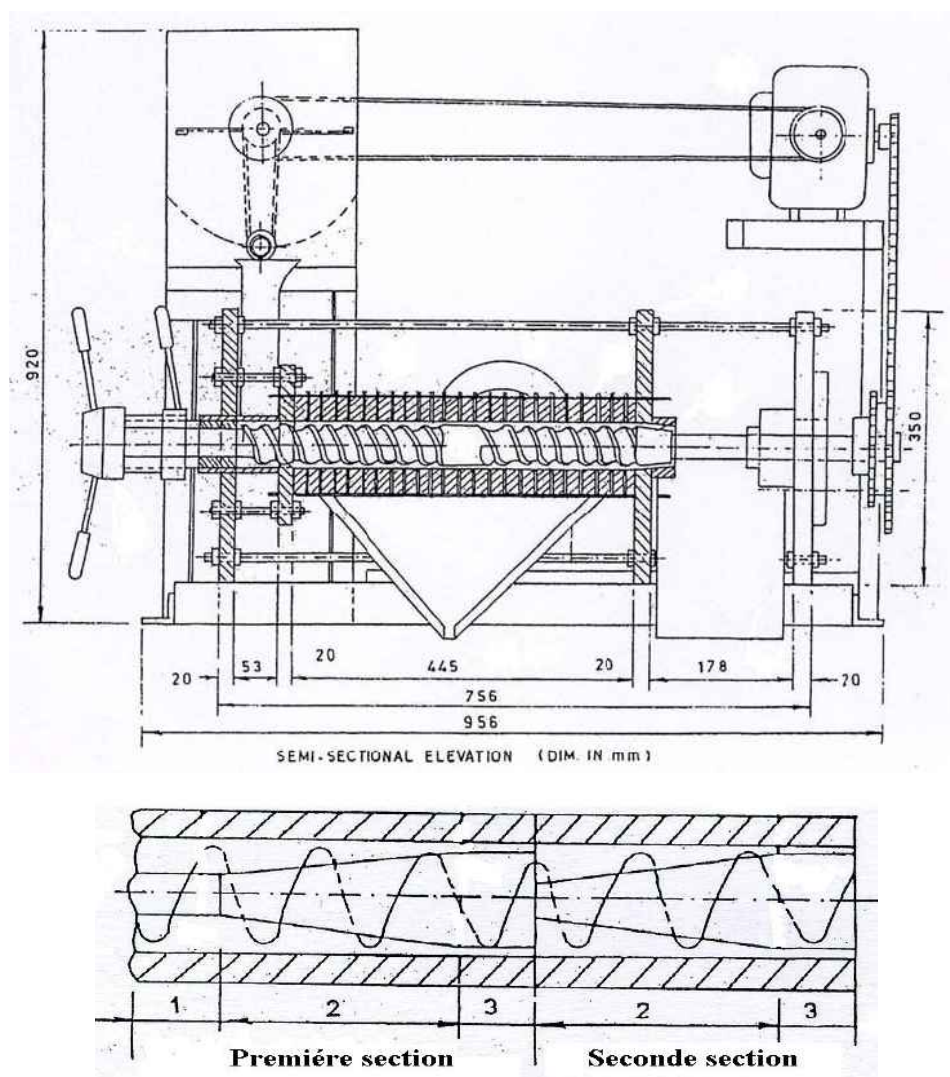
Les presses à vis peuvent être classées en deux catégories :

- Les presses dites « pré-presses » qui assurent un pré-pressage ou un déshuilage des graines, en préparation à l'étape d'extraction par solvant. Ces presses sont conçues pour fonctionner à forte capacité de traitement (débits et vitesses de vis élevées), génèrent des pressions plus faibles et consomment moins d'énergie, mais laissent entre 15 à 30% d'huile dans le solide. Plusieurs constructeurs proposent des presses permettant de traiter des graines avec un débit de l'ordre de 150 à 175 t/jour (MECMA *press*, ANDERSON), de 190 t/jour (SVP *press*, KRUPP) et de 220 à 300 t/jour (MB 530-340 *press*, MECANIQUE MODERNE) (Karleskind, 1996). Les consommations électriques indiquées pour ces prépresses sont de l'ordre de 20 à 40 kW.h/t pour des prépresses de ces capacités.
- Les presses hautes pressions dites « pleines presses » qui permettent d'atteindre des teneurs en huile dans le solide résiduel de l'ordre de 3 à 5%. Leur capacité est plus faible, les pressions générées sont élevées ainsi que la consommation d'énergie. Pour limiter la quantité de particules fines entraînées avec l'huile, les espacements entre les barreaux du filtre sont très faibles (0.15 à 0.75 mm), par comparaison avec les pré-presses (0.5 à 1.5 mm). Le constructeur ANDERSON INTERNATIONAL a proposé des presses de modèle SUPER DUO 33 et 55 permettant de traiter des graines avec un débit de l'ordre de 20 à 45 t/jour laissant entre 3 à 6% d'huile dans le tourteau (Tableau I.16) (Karleskind, 1996).

Récemment, Singh et Bargale (2000) ont étudié l'extraction d'huile des graines de colza en double étape de compression sur presse mono-vis (Figure I.10). Le pressage est effectué à 96 rpm et 50°C, avec des ouvertures de l'entrefer du mécanisme d'étranglement de 0.8 et de 0.4 mm. Cette étude a permis d'obtenir des rendements d'extraction en huile atteignant 90.2%, correspondant à la teneur résiduelle en huile de 5.74%, pour une teneur en eau des graines de 7.5%. La capacité de la presse et l'énergie consommée sont de 15 kg/h et de 51 W.h/kg. Comme dans le cas précédent, le rendement en huile et l'énergie consommée augmentent lorsque la teneur en eau des graines diminue.

**TABLEAU I.16.** Performance des presses de modèle ANDERSON SUPER DUO 33 et 55

Nature de la graine	Modèle 55		Modèle 33	
	Production (t/jour)	Teneur résiduelle en huile (%)	Production (t/jour)	Teneur résiduelle en huile (%)
Coton décortiqué	40	3 - 3.5	35	3 - 3.5
Coton	25	4 - 4.5	20	4 - 4.5
Lin	27	4.5	22	4.5
Colza	27	4 - 5	22	4.5
Sésame	27	6	22	6
Soja	33	3 - 5.4	25	4 - 4.5



**FIGURE I.10.** Presse mono-vis développée selon le concept d'une double étape de compression (Singh et Bargale, 2000)

Dans les huileries industrielles de tournesol, compte tenu des capacités de trituration élevées, ce sont les prépresses qui sont mises en œuvre, les tourteaux gras obtenus, d'une teneur résiduelle en huile variant de 15 à 20%, étant alors épuisés par extraction au solvant (Campbell, 1983).

#### I.2.1.6. Extraction

L'extraction par solvant a initialement été développée pour le traitement des graines oléagineuses à faible teneur en huile. Aujourd'hui, la combinaison d'une presse à vis et de l'extraction par solvant est la technique industrielle développée même pour les graines riches en huile (Kirk-Othmer, 1992; Snape et Nakajima, 1996).

Les propriétés recherchées pour les solvants sont une forte solubilité de l'huile, une faible solubilité de l'eau, une absence de toxicité pour les applications alimentaires (Johnson et Lusas, 1983; Wan *et al.*, 1995; Snape et Nakajima, 1996). Actuellement, la majorité des procédés d'extraction des huiles végétales utilise l'hexane comme solvant (Johnson et Lusas, 1983; Wan *et al.*, 1995; Conkerton *et al.*, 1995; Proctor et Bowen, 1996; Hu *et al.*, 1996). Le tourteau gras produit issu de l'opération de pressage, d'une teneur résiduelle en huile variant de 15 à 20%, conduit alors à un tourteau déshuilé présentant une teneur résiduelle finale en huile variant de 0.5 à 1.5%. Néanmoins, l'explosibilité et la toxicité de l'hexane vis à vis de l'environnement et de la santé ont motivé la recherche de solvants alternatifs.

De nombreux solvants ont ainsi été étudiés pour l'extraction d'huiles végétales (Johnson et Lusas, 1983; Lusas *et al.*, 1990; Wan *et al.*, 1995), y compris des biosolvants (Hron *et al.*, 1982). En dehors des alcanes, des cycloalcanes et des hydrocarbures aromatiques (Abu-Arabi *et al.*, 2000), les principaux solvants préconisés sont :

- Les halogéno-alcanes comme le dichlorométhane (Johnson *et al.*, 1986), qui sont très efficaces, moins inflammables, mais qui posent le problème de la compatibilité alimentaire et des rejets dans l'atmosphère.
- Les éthers, mais qui imposent des contraintes de mise en œuvre très importantes en raison de leur inflammabilité et des risques d'explosion.
- Les cétones, et en particulier l'acétone, mais dont l'affinité pour l'eau et l'odeur ont pénalisé la mise en œuvre dans la filière alimentaire (Mann *et al.*, 1962).
- Les alcools, et en particulier l'éthanol (Hron et Koltun, 1984; Hron *et al.*, 1992; Abraham *et al.*, 1993; Hron *et al.*, 1994; Sineiro *et al.*, 1998; Hojilla-Evangelista et Johnson, 2002; Kwiatkowski et Cheryan, 2002), et l'isopropanol (Baker et Sullivan, 1983; Warner et

Baker, 1984; Shah et Venkatesan, 1989; Lusas *et al.*, 1991; Abraham *et al.*, 1993; Hu *et al.*, 1996; Proctor et Bowen, 1996), qui sont des solvants compatibles avec l'alimentaire, mais dont l'affinité pour l'eau impose des contraintes fortes de séchage des graines, et limite la solubilité de l'huile. Ils ont été surtout étudiés dans le cas des graines de coton pour lesquelles ils permettent aussi une extraction, puis une séparation du gossypol et des aflatoxines qui sont des constituants indésirables dans l'huile (Hron et Koltun, 1984; Hron *et al.*, 1992; Abraham *et al.*, 1993; Hron *et al.*, 1994). Ces alcools, et les alcools acidifiés ouvrent aussi des perspectives intéressantes pour la transformation lipochimique, en particulier l'estérification et la transestérification des acides gras (Lacaze-Dufaure *et al.*, 1996; Mouloungui *et al.*, 1998; Lacaze-Dufaure, 1998).

- Le CO<sub>2</sub> supercritique, qui a fait l'objet de nombreux travaux (Friedrich *et al.*, 1982; Friedrich et Pryde, 1984; List *et al.*, 1984a; List *et al.*, 1984b; List et Friedrich, 1985; Zhao *et al.*, 1987; Devittori *et al.*, 2000; Clifford, 2000; Kiriamiti, 2002; Gomez et Martinez de la Ossa, 2002). En dépit de son efficacité et de la très bonne qualité des huiles extraites (Friedrich *et al.*, 1982; Friedrich et Pryde, 1984), sa mise en œuvre industrielle reste dépendante du développement de technologies et d'équipements moins chers et compatibles avec le dimensionnement d'installation de fortes capacités.

Enfin, paradoxalement, l'eau seule ou en mélange avec d'autres solvants a été envisagée (Hron et Koltun, 1984; Snape et Nakajima, 1996). Elle a même été mise en œuvre pour l'extraction industrielle des huiles de coco et de palme (Snape et Nakajima, 1996; Head et Swetman, 1999). Mais elle n'a pas conduit à des procédés industriels pour les autres graines oléagineuses, même si les études ont montré qu'elle pouvait extraire efficacement l'huile de cacahuète, de tournesol, de soja, et de son de riz (Hanmounjai, 2000).

Ainsi, à ce jour, le seul solvant industriellement mis en œuvre pour l'extraction d'huile de tournesol est l'hexane. L'extraction est menée communément par percolation de l'hexane sur le lit de tourteau gras issu du pressage, à une température inférieure à 60°C. Les appareillages sont du type extracteur continu à contre courant, adaptés à des capacités de traitement élevées, et qui diffèrent essentiellement par le mode de transport du solide (bande perforée, panier, etc...) proposés par de nombreux constructeurs d'équipement (De Smet - Belgique; Crown Iron Works Co. - USA; Davy International Corp. - USA; Krupp - Allemagne; French Oil Mill Machinery Co. - France, etc...).

En sortie de l'extracteur, le tourteau, qui ne contient plus que 0.5 à 1.5% d'huile et environ 30% d'hexane (Campbell, 1983), est désolvanté par séchage à l'air chaud, refroidi et conditionné pour son stockage. Le mélange huile-hexane (micella) est distillé et le solvant



recyclé. L'huile ainsi extraite et séparée de l'hexane est mélangée à l'huile brute issue de l'étape de pressage, pour être raffinée par une série d'opérations de purification. Les caractéristiques physico-chimiques de ces huiles brutes selon le standard général sont données dans le tableau I.17.

**TABLEAU I.17.** Caractéristique physico-chimique de l'huile de tournesol brute (Campbell, 1983)

Caractéristique	<i>Codex Alimentarius Commission</i>	<i>American Fats and Oils Association</i>
Indice d'iode	110 - 143	/
Indice de saponification	188 - 194	188 - 194
Insaponifiables	1.5% maximum	1.3% maximum
Acides gras libres (acide oléique)	/	2.0% maximum
Teneur en eau et matières volatiles	/	0.5% maximum
Impuretés insolubles (AOCS Ca 3-46)	/	0.3% maximum
Acide linoléique	/	1.0% maximum
Flash point (AOCS Cc 9b-55)	/	250°F minimum
Indice de réfraction @ 40°C	1.467 - 1.469	/
Densité @ 60°C	0.897	/
Couleur (AOCS Cc 13b-45)	/	2.5 rouge maximum

### I.2.2. Traitement de l'huile : Raffinage

Les huiles brutes obtenues par pressage et extraction des graines oléagineuses contiennent de nombreuses autres substances que les triglycérides, en proportion minoritaire (Tableau I.18). Si certaines d'entre elles apportent des propriétés intéressantes comme les vitamines ou les stérols, d'autres ont un effet négatif sur la qualité et la conservation des huiles. Ces molécules peuvent donner un mauvais goût, un aspect indésirable, une mauvaise odeur et perturbent les propriétés fonctionnelles.

Le raffinage des huiles brutes est donc obligatoire pour fournir un produit d'aspect engageant, neutre de goût, résistant à l'oxydation, adapté à l'emploi désiré et débarrassé de ses substance toxiques ou nocives (Karleskind et Wolff, 1992; Gibon et Tirtiaux, 1998). Il a pour objectif l'élimination des molécules indésirables, tout en conservant celles dont les propriétés sont intéressantes.

**TABEAU I.18.** Principaux constituants mineurs contenus dans les huiles brutes (Kirk-Othmer, 1992; Karleskind et Wolff, 1992; Cmolik et Pokorny, 2000)

Classification de substance	Représentation typique	Effet de détérioration
Produits d'hydrolyse	acides gras libres, glycérides partiels	oxydation, pertes des huiles neutres
Composés phosphorés	lécithine, céphaline, phosphatidylinositols, acides phosphatiques	apparence et goût, oxydation
Produits d'oxydation	aldéhydes volatiles, cétones, hydrocarbures	odeur et goût
Colorants	carotène, chlorophylle	couleur et oxydation
Antioxydants	tocophérols, stérols	antioxydation
Esters d'acide/d'alcool gras	cires	apparition de suspension
Composés métalliques	fer, cuivre	oxydation

#### I.2.2.1. Composés à éliminer

##### I.2.2.1-1. Composés phosphorés ou phospholipides

Il s'agit de composés naturellement présents dans les huiles végétales. Ils sont constitués d'une molécule de glycérol estérifiée en 1 et 2 par des acides gras et en 3 par un phosphate. La partie phosphatidique est hydrophile ce qui facilite l'élimination des phospholipides par décantation après les avoir rendus insolubles par hydratation.

Les phospholipides sont des composés polaires ( $pK = 9.5$  pour la céphaline et  $pK = 13.9$  pour la lecithine) ce qui explique un certain nombre de leurs propriétés : solubilité dans les solvants polaire, hygroscopicité, liaison avec des cations ( $Ca^{++}$ ,  $Mg^{++}$ ,  $Ni^{++}$ ,  $Fe^{+++}$ , etc.). Leurs propriétés émulsifiantes et tensio-actives gênent les opérations du raffinage si bien que leur élimination constitue le premier stade de tous les procédés. Ces mêmes propriétés font que les phospholipides sont très employés dans de nombreuses industries et qu'ils entrent dans la fabrication de produits alimentaires (chocolat, margarine...), pharmaceutiques et cosmétiques. Les teneurs en phospholipides des huiles brutes dépendent du mode de trituration employé et surtout de la matière première: pratiquement absentes des huiles concrètes (palme, palmiste, coprah), elles peuvent représenter 3% dans l'huile de soja et 1.5% dans celle de tournesol.

#### I.2.2.1-2. Acides gras libres

Ils sont naturellement présents dans la graine où ils participent aux réactions biochimiques de liposynthèse. Ils proviennent également de réactions d'hydrolyse enzymatique des triglycérides qui se produisent dans les huiles brutes soit au cours de leur obtention, soit au cours de leur stockage.

L'élimination des acides gras libres s'effectue soit par voie chimique (neutralisation à la soude), soit par voie physique (entraînement à la vapeur). C'est l'opération la plus délicate et la plus importante du raffinage. C'est aussi la plus coûteuse, surtout par les pertes qu'elle provoque. Il y a donc intérêt à limiter, voire à supprimer le phénomène d'hydrolyse dans les huiles brutes. En réalité, la réaction est extrêmement lente à température ambiante, sous pression normale et elle ne se produirait pas au cours du stockage sans action des lipases. Initialement présentes à la surface des graines, ces enzymes passent dans l'huile brute au cours des opérations de pression et d'extraction. L'hydrolyse enzymatique ne peut se produire qu'en présence d'eau et il faut donc veiller à ce que les huiles soient les plus anhydres possibles. Toutefois, la condensation de l'humidité atmosphérique suffit pour que les réactions se produisent, tout au moins partiellement. Bien que ces valeurs puissent varier, les huiles brutes de tournesol ont un indice de saponification de 188 à 193 mg KOH/g d'huile (Karleskind, 1996).

#### I.2.2.1-3. Glycérides partiels

L'hydrolyse des triglycérides conduit à la formation des acides gras, mais aussi à des mono et diglycérides. Ces composés, porteurs de la fonction ester, sont souvent considérés comme des agents émulsifiants très gênants pouvant entraîner des pertes importantes lors des opérations de centrifugation qui entrent dans le procédé de raffinage. De plus, leur présence dans les huiles raffinées augmenterait la tendance à la formation de mousse au cours des fritures "profondes". Étant donné qu'il n'existe pas de moyen simple pour les éliminer, il faut mettre tout en œuvre pour limiter les réactions d'hydrolyse.

#### I.2.2.1-4. Colorants

Le  $\beta$ -carotène se rencontre dans toutes les huiles végétales. C'est un colorant particulièrement sensible à la chaleur et à l'oxydation. Il est transformé en un composé incolore par hydrogénation. La chlorophylle est présente en grande quantité dans les huiles

d'olives et de colza et, à un degré moindre, dans les huiles de soja et de tournesol. La teneur en chlorophylle des huiles de colza augmente notablement avec l'immaturation des graines au moment de la récolte.

Les colorants d'origine oxydative sont responsables de la couleur brune de certaines huiles. Ils sont beaucoup plus gênants que les précédents car ils ne sont que peu retenus par les produits adsorbant utilisés pour décolorer les huiles.

#### I.2.2.1-5. Autres constituants

- **Les sucres libres, glycolipides**

Ils proviennent des hydrates de carbone présents dans les graines au moment de la récolte. En donnant naissance à du glycérol et à des acides gras, ils permettent la biosynthèse des graisses dans les graines oléagineuses. Certains de ces composés forment avec l'eau des solutions colloïdales communément appelées "mucilages" qui sont émulsifiantes.

- **Les cires**

Ce sont classiquement des esters d'acide et d'alcools gras présents en très faible proportion, par exemple  $< 0.3\%$  dans l'huile de tournesol brute. Elles sont responsables de l'apparition de suspension à température ambiante.

- **L'eau**

Naturellement présente dans la graine, chargée d'impuretés solubles, il faut l'éliminer de l'huile brute aussi rapidement que possible (par centrifugation plus séchage sous vide par exemple) pour retarder les réactions d'hydrolyse enzymatique. La teneur en humidité des huiles brutes ne devrait pas dépasser  $0.2\%$ .

#### I.2.2.2. Opérations du raffinage des huiles

Le raffinage des huiles comporte de nombreuses étapes dont l'enchaînement peut varier selon qu'il est de type chimique ou physique.

##### I.2.2.2-1. Dégommage ou dégomme

Cette opération consiste à éliminer de l'huile brute les composés susceptibles de devenir insolubles par hydratation (phospholipides) ou d'être éliminés avec une phase aqueuse (glycérides, sucres, protéines). L'ensemble de ces produits est souvent désigné sous le nom de

gommes. L'objectif principal du dégomme est cependant l'élimination des phospholipides. La présence de ce contaminant dans les huiles brutes entraîne plusieurs d'inconvénients : (i) ils forment des précipités (mucilages) qu'il n'est pas possible d'admettre dans une huile destinée à la consommation, (ii) ils s'acidifient, s'oxydent et développent plus rapidement un goût désagréable, et (iii) ils sont souvent liés à des métaux lourds catalyseurs d'oxydation (Karleskind et Wolff, 1992). Par ailleurs, l'élimination incomplète des composés phosphorés peut avoir comme conséquence de créer des difficultés dans les étapes ultérieures du raffinage: émulsion, formation de mousses au séchage, désactivation de la terre décolorante et colmatage rapide des filtres, empoisonnement des catalyseurs d'hydrogénation, inhibition de la décoloration thermique lors de la désodorisation (Karleskind et Wolff, 1992; Gibon et Tirtiaux, 1998).

Il existe différents types de protocole de dégomme : le dégomme à l'eau, à l'acide ou à sec, le raffinage à l'acide, le dégomme enzymatique, le dégomme SOFT et le dégomme micellaire (Dijkstra, 1998).

- **Le dégomme à l'eau**

Le dégomme à l'eau est conduit par addition d'eau chaude ou de vapeur d'eau pour précipiter les "gommes". Les gommes sont alors séparées de l'huile par centrifugation continue (Snape et Nakajima, 1996). Les conditions de séparation doivent être optimisées afin d'éviter les pertes en huile, tout en conservant une bonne efficacité de séparation. Les paramètres clés sont la quantité d'eau ajoutée, la température, la vitesse de rotation et la durée d'agitation. Ils varient selon le type d'huile (10 minutes d'agitation à 95°C, 2% d'eau, pour l'huile d'olive (Thomopoulos et Tzia, 1993), 95 minutes d'agitation à 68 - 73°C, 4% d'eau, pour l'huile de son de riz (Indira *et al.*, 2000)).

- **Le dégomme à l'acide**

Le dégomme à l'eau est particulièrement adapté à la séparation des lécithines, en particulier en vue de leur valorisation industrielle. Néanmoins il est moins efficace pour éliminer les phospholipides qui ne sont pas ou peu hydratables. Plusieurs procédés ont donc été développés pour améliorer cette opération, par l'ajout de divers réactifs destinés essentiellement à réguler le pH. La technique la plus couramment employée consiste à disperser dans l'huile brute des acides comme les acides phosphorique, citrique, acétique, oxalique, etc. (Lee *et al.*, 1991; Aly, 1992; Gu *et al.*, 1995; Du, 1996; Smiles *et al.*, 1999; Pan *et al.*, 2001). De façon générale, l'acide phosphorique est largement utilisé, car il se forme une

liaison forte entre les groupements phosphates et les ions calcium, fer et magnésium. Il était recommandée en particulier pour le dégomme de l'huile de soja (Aly, 1992; Du, 1996) et de l'huile de son de riz (Lee *et al.*, 1991), mais l'acide citrique est une excellente alternative, bien que plus coûteuse, et l'anhydride acétique a également été utilisé pour le dégomme de cette huile (Gu *et al.*, 1995).

L'efficacité de dégomme de 6 agents (l'eau, acide citrique, phosphorique, oxalique, anhydride acétique et maléiques) a été comparée sur les huiles brutes de colza, de soja et de tournesol. Dans les conditions testées, l'eau s'est révélée l'agent le moins efficace, et l'efficacité de chaque acide dépend de l'huile utilisée. Pour l'huile de colza, l'acide citrique et l'acide phosphorique sont les plus efficaces avec respectivement 91 et 93% d'élimination des gommes. Pour l'huile de soja l'élimination est supérieure à 98% avec tous les acides. Dans le cas de l'huile de tournesol, c'est l'anhydride maléique et l'acide oxalique qui sont les plus performants (Smiles *et al.*, 1999). Les conditions optimales de dégomme de l'huile de tournesol à l'acide phosphorique sont 35 minutes de contact à 60 - 70°C, alors qu'elles sont de 25 minutes à 70°C pour l'acide citrique (Pan *et al.*, 2001).

Remarquons que le dégomme séparé à l'eau ou en présence d'acide commence à être abandonné dans les procédés de raffinage chimique. Toutefois la plus part des raffineurs font subir à l'huile brute un prétraitement avant la neutralisation qui permet une meilleure précipitation des phospholipides lors de cette étape.

- **Le dégomme à "sec"**

L'opération de dégomme à sec est conduite en combinant le dégomme acide et la décoloration en une seule étape. L'acide (0.05 à 1.2%) est dispersé dans l'huile chaude (80 - 100°C) pour décomposer les phospholipides non hydratables. Une quantité de terre activée (1 à 3%) est ajoutée pour fixer l'acide phosphatique libéré et l'excès d'acide ajouté. Cette opération est réalisée à 120 - 140°C sous pression réduite (Cmolik et Pokorny, 2000). La terre activée peut être remplacée par une silice "hydrogel" synthétique. L'utilisation de cette dernière est en particulier recommandée pour la décoloration de l'huile de tournesol après dégomme à l'acide citrique (Dimic *et al.*, 1994). L'utilisation d'une combinaison de silice et terre activée est aussi proposée pour la purification de l'huile de maïs après dégomme à l'eau (Antoniassi *et al.*, 1998).

- **Le dégommeage SOFT**

Le dégommeage SOFT développé par Tirtiaux est un nouveau procédé de dégommeage physico-chimique (Gibon et Tirtiaux, 1998) qui permet d'éliminer complètement les cations métalliques et d'extraire rapidement les phospholipides. Il est basé sur la mise en contact de l'huile brute, ou dégommée à l'eau, avec une solution aqueuse d'un agent chélatant: l'acide éthylène diamine tétra acétique (EDTA) ou l'un de ses sels. L'avantage du procédé réside dans la douceur du traitement permettant d'atteindre une haute qualité d'huile en une seule étape. Appliqué aux huiles de graine de lin, de soja, de tournesol, de colza, et de palme, il permet d'atteindre des taux de phosphore résiduel inférieurs à 5 ppm (Choukri *et al.*, 2001).

- **Le dégommeage enzymatique**

La méthode la plus récente pour dégommer les huiles végétales est le dégommeage enzymatique. Cette technique a été initialement développée par Lurgi (Enzymax<sup>®</sup>). Sous l'action de la phospholipase, les phospholipides non hydratables sont convertis en lyso-phospholipides, insolubles dans l'huile, et séparés par centrifugation continue (Gibon et Tirtiaux, 1998). Un procédé similaire a été breveté par un groupe allemand (Rohm GMBH Chemische Fabr) (Hennin *et al.*, 1997). Adapté à des huiles comme l'huile de colza (Clausen, 2001) et de son de riz (Roy *et al.*, 2002), il permet d'atteindre des taux de phosphore résiduel respectivement inférieurs à 5 ppm et à 16 ppm.

- **Le dégommeage micellaire**

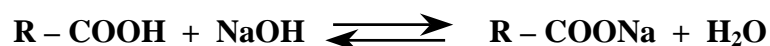
Le dégommeage micellaire met en œuvre les techniques membranaires. L'application de cette technique au raffinage des huiles ouvre de larges perspectives car ce sont des procédés simples, avec une faible consommation énergétique, facilement extrapolables, et ne nécessitant pas de produits chimiques additionnels (Wankat, 1990). Plusieurs auteurs ont montré que cette technique permet d'éliminer totalement les phospholipides, tout en retenant les pigments et certains acides gras libres (Cheryan *et al.*, 1994; Snape et Nakajima, 1996). Les techniques ont été surtout étudiées pour le raffinage de mélange huile-solvant organique (Iwama, 1987; Lin *et al.*, 1997; Jirjis *et al.*, 2000; Ochoa *et al.*, 2001; Pagliero *et al.*, 2001; In-Chul Kim *et al.*, 2002; Pagliero *et al.*, 2004). Mais, les études se sont aussi portées sur le traitement direct de l'huile brute (Lin *et al.*, 1997; Subramanian et Nakajima, 1997; Subramanian *et al.*, 1998a; Subramanian *et al.*, 1998b; Ong *et al.*, 1999; Alicieo *et al.*, 2002; Koris et Vatai, 2002; Miyagi *et al.*, 2003). Jusqu'à présent elles n'ont cependant conduit à aucune application industrielle.

### I.2.2.2-2. Neutralisation

L'étape de neutralisation vise essentiellement à éliminer les acides gras libres. Plusieurs voies sont proposées :

- **La neutralisation à la soude**

Cette voie, qui est la plus répandue, consiste à mélanger à l'huile une solution de soude pour transformer les acides gras libres en savons :



Les savons, pratiquement insolubles dans l'huile, peuvent être entraînés dans l'eau, avec les phospholipides résiduels, des pigments colorés et d'autres impuretés encore présentes dans l'huile (protéines, carbohydrates, ...). Cependant les savons sont aussi solubles dans les acides gras, eux mêmes miscibles à l'huile, ce qui se traduit par la formation d'émulsion, et l'entraînement de gouttelettes d'huiles dans la phase aqueuse. La neutralisation des huiles par la soude conduit donc à la formation d'une phase aqueuse émulsionnée dite pâte de neutralisation, qui peut être séparée de l'huile par centrifugation, mais avec une perte significative d'huile. Une autre source de perte en huile réside dans la réaction concurrente à la neutralisation des acides gras libres par la soude : la saponification des triglycérides, qui conduit aussi à la formation de savons, de di et monoglycérides et de glycérols, favorable aussi à la formation d'émulsion en présence d'eau.

Les conditions de concentration et de quantité de soude, de température et de temps de contact doivent donc être soigneusement ajustées pour :

- atteindre une neutralisation la plus complète possible,
- minimiser la saponification des triglycérides,
- compenser la consommation de la soude par l'acide résiduel dans l'huile lorsque l'opération de dégomme est réalisée en présence d'acide.

Selon le type d'huile, et en particulier sa concentration en acide gras libre et sa teneur en phospholipides, les solutions de soude utilisées ont une concentration comprise entre 15° Bé (115 g/litre) et 40° Bé (480 g/litre) et sont mises en œuvre avec un léger excès de soude. Dans les cas des huiles de tournesol, la solution de soude utilisée a une concentration de 18° Bé et est mise en œuvre avec 0.3 à 0.5% d'excès de soude (Campbell, 1983).

Après séparation des pâtes de neutralisation par centrifugation, l'huile neutralisée doit subir une opération de lavage à l'eau pour éliminer les traces de savons encore présents (500 à

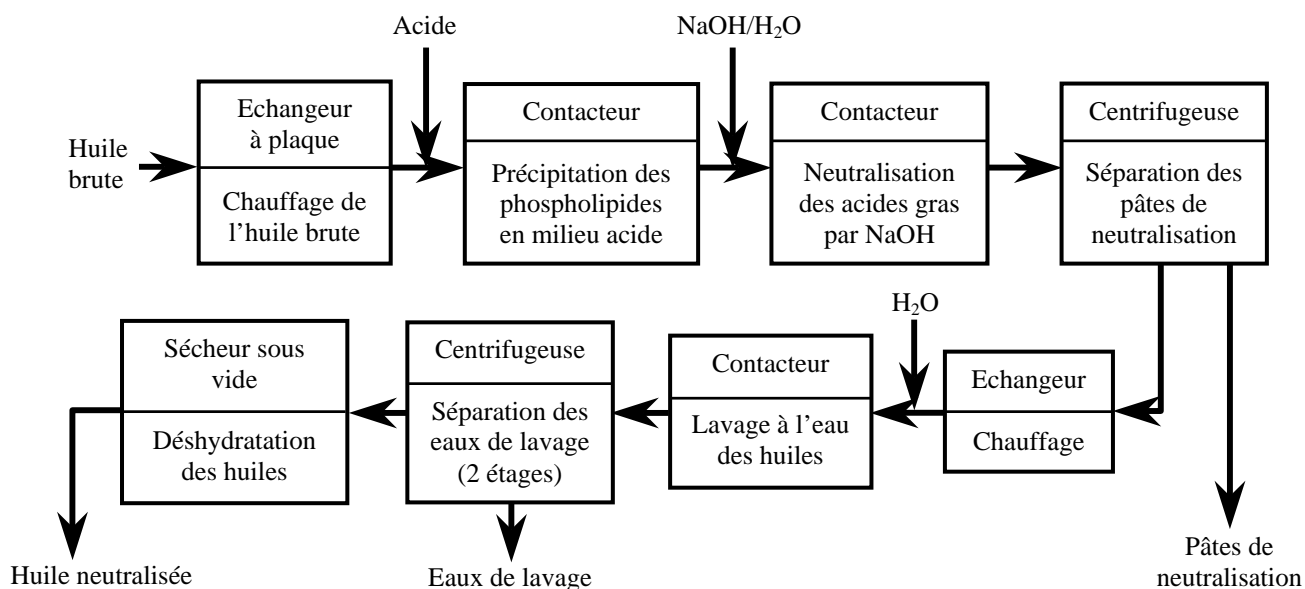


1000 mg/kg d'huile) qui pourraient perturber les opérations de purification ultérieures, en particulier la décoloration. L'huile ainsi lavée est enfin séchée sous vide.

Ainsi, l'étape de neutralisation par la soude, outre le fait qu'elle génère un effluent chargé dont le retraitement est coûteux et la valorisation difficile, s'accompagnant d'une perte en huile significative, nécessite la mise en œuvre d'un nombre important d'opérations élémentaires (Figure I.11).

Efficace pour les huiles moyennement acide comme celle de tournesol, elle est souvent peu viable sur le plan économique pour les huiles fortement acide. Par ailleurs, les procédés de raffinage mettant en œuvre des solutions diluées de soude (2 à 4°Bé (0.3 à 0.8 N)) ne peuvent s'appliquer qu'à des huiles de très faible acidité et à faible teneur en phospholipides.

Industriellement, les procédés de neutralisation les plus utilisés sont les procédés continus connus sous le nom de *Long-mix* qui augmente les temps de contact avec la solution de soude pour maximiser la neutralisation et l'élimination des phospholipides, et le nom de *Short-mix* qui permet de minimiser les pertes en laissant l'huile et la soude en contact pendant des temps très court. A titre d'exemple, la société suédoise ALFA LAVAL propose une centrifugeuse équipée d'un mélangeur tel que la réaction de neutralisation se fait pratiquement en même temps que la centrifugation, et permet de traiter des débits élevés (capacité de l'ordre de 16 000 l/h) (Karleskind et Wolff, 1992).



**FIGURE I.11.** Schémas de principe des opérations élémentaires pour la neutralisation des huiles brutes

- **Le raffinage physique**

Le raffinage physique des huiles brutes supprime ces inconvénients de la neutralisation par la soude. Il s'agit en fait d'un entraînement à la vapeur des acides gras, sous vide poussé, à une température supérieure à 235°C. Les seules pertes du procédé résident dans les gouttelettes d'huile entraînées par le courant de vapeur, et d'une partie des acides gras distillés. Dans les appareils bien dimensionnés les pertes n'atteignent pas 10% de la quantité d'acides gras libres présents initialement dans l'huile brute (Karleskind et Wolff, 1992). Malheureusement, cette technique consomme beaucoup d'énergie. Par ailleurs, les huiles produites peuvent être parfois de moins bonne qualité surtout lorsqu'il s'agit d'huiles réputées difficiles comme celles de colza et de soja. Généralement, la caractéristique des huiles raffinées par raffinage à la vapeur dépend de l'efficacité du prétraitement. Pour que l'huile ait une qualité acceptable, il est indispensable qu'à l'entrée de l'appareil, l'huile ait une teneur en phosphore inférieure à 15 ppm et soit débarrassée des traces de composés métalliques. C'est ce qui a motivé en partie le développement des procédés de dégommage intensif, selon les méthodes décrites précédemment (Paragraphe I.2.2.2-1) et qui sont connus sous les noms de *Superdegumming process* (Ringers et Segers, 1977), *Total degumming process* (Dijkstra, 1998) ou *Unidegumming process* (Segers et Van de Sande, 1992). L'application de ces méthodes pour le raffinage des huiles de tournesol permet d'atteindre une teneur en phosphore inférieure à 10 ppm.

En dehors des techniques membranaires qui ont fait l'objet de plusieurs travaux sur lesquels nous reviendrons dans un paragraphe suivant, la déacidification des huiles végétales par percolation sur support solide (Eychenne et Mouloungui, 1998; Kalapathy et Proctor, 2000) n'a été que peu explorée.

#### I.2.2.2-3. Décoloration

Cette opération vise à éliminer les pigments colorés que la neutralisation n'a que partiellement détruits. Elle fait intervenir un phénomène physique : l'adsorption sur des terres décolorantes, du charbon actif, des silices spéciales ou des combinaisons de ces substances (Karleskind et Wolff, 1992; Baranowsky *et al.*, 2001). La mise en contact avec des agents oxydants (peroxydes d'hydrogène, hypochlorites) permet aussi la décoloration (Kirk-Othmer, 1992).

Les terres naturelles, ou terres à foulon, sont employées telles quelles car elles possèdent un pouvoir décolorant naturel. Ce sont des argiles "plastiques" de type bentonite, palygorskite,

hectorite ou sepiolite (Baranowsky *et al.*, 2001). La haute capacité adsorbante de ces minéraux vient de leur grande surface spécifique. Elles sont simplement séchées et finement broyées pour accroître la surface de contact. Mais ces terres sont peu actives et ne sont pas activable. Leur emploi est donc limité aux huiles très faciles à décolorer.

Les terres activées, en général, ne possèdent aucun pouvoir décolorant à l'état naturel. Ce sont des argiles "plastiques" de type montmorillonite. L'activation consiste à transformer les silicates en silice colloïdale qui possède un fort pouvoir adsorbant. Cette transformation est réalisée par voie chimique, par l'action d'acide fort à des températures variant de 80 à 130°C. Leur activité est beaucoup plus forte que celle des terres naturelles. Les études ont montré que leur activité est très bonne vis à vis des  $\beta$ -carotènes (Sarier et Güler, 1988), des chlorophylles (Güler et Tunç, 1992; Mokaya *et al.*, 1993), des aldéhydes et des cétones (Boki *et al.*, 1990), et même des aflatoxines (Kuk *et al.*, 1992). De plus, ces terres sont plus faciles à régénérer. De nombreuses méthodes ont été proposées pour réactiver des terres décolorantes utilisées, comme par exemple par l'oxydation humide (Abdul Kalam et Joshi, 1988) ou la combinaison d'un traitement thermique et de l'action d'acides forts (Kun-She Low *et al.*, 1998; Boukerroui et Quali, 2000).

Les charbons actifs sont produits à partir de substances carbonées comme par exemple le charbon, le coke, les poussières de bois, la tourbe, le bois carbonisé, les enveloppes de noix de coco, et aussi les enveloppes de riz (Proctor *et al.*, 1995) et de soja (Gnanasambandam et Proctor, 1997; Proctor et Gnanasambandam, 1997; Gnanasambandam *et al.*, 1998). En général, les charbons actifs renferment 95 à 98% de charbon, mais leur caractère spécifique vient de leur grande porosité. L'activation est conduite par voie chimique, sous l'action d'acides oxygénés peu volatils, des acides phosphoriques, du chlorure de zinc, des carbonates potassiums, ou par activation gazeuse par l'air, la vapeur ou dioxyde de carbone (CO<sub>2</sub>). Cette activation développe la structure capillaire et débouche les pores obstrués par des goudrons. Le charbon est imprégné par l'agent choisi puis séché avant d'être calciné à une température allant de 400 à 1000°C. Leur activité est très forte particulièrement pour adsorber des carotènes (Baranowsky *et al.*, 2001), néanmoins plusieurs études ont montré qu'ils sont aussi très actifs pour réduire les teneurs en peroxydes (Boki *et al.*, 1991; Toro-Vazquez *et al.*, 1991) et en phospholipides (Proctor et Harris, 1996; Yan Hong *et al.*, 2000).

Les silices n'ont pratiquement aucun effet décolorant. Par contre elles possèdent une bonne activité pour l'adsorption des savons, des phospholipides (Karleskind et Wolff, 1992; Baranowsky *et al.*, 2001), des acides gras libres (Miyagi *et al.*, 2003), et même des gossypols (Kuk *et al.*, 1993). Les silices peuvent retenir 20% de leur poids en savon et 0.33% de leur

poids en phospholipides, soit respectivement 6 fois plus et 3 fois plus que les terres activées. D'autre part, elles contiennent 60% de matières volatiles au lieu de 10 à 12% pour les terres décolorantes et la rétention d'huiles est deux fois plus faible. Ces propriétés permettent de diminuer le coût de raffinage (diminution de la quantité de terre décolorante à employer, suppression de la terre filtrante et surtout diminution de la perte d'huile dans les gâteaux de filtration).

La décoloration des huiles végétales fluides donne les meilleurs résultats lorsque l'opération est conduite à des températures comprises entre 80 et 120°C pour des temps de contact de 15 à 30 minutes. Dans le cas des huiles de tournesol, l'opération est normalement conduite à 90 - 110°C. Une agitation efficace favorise le contact et permet de limiter le temps de réaction. L'opération s'effectue toujours sous vide léger de façon à empêcher l'oxydation qui est favorisée par la dispersion de l'huile sur les particules d'absorbant.

La quantité d'adsorbant à employer dépend à la fois de l'objectif poursuivi et de la nature de l'huile à traiter. La consommation de terre activée varie usuellement de 0.05 à 0.5% de la masse d'huile traitée pour l'huile de tournesol, de 0.6 à 0.9% pour l'huile de soja, le colza et le coton. Pour l'huile de palme elle peut atteindre et même dépasser 2%. En cas de difficultés de décoloration, il est possible de combiner la terre activée avec du charbon actif ou de la silice. L'emploi de charbon actif est obligatoire lorsque l'huile brute contient des quantités trop importantes d'hydrocarbures aromatiques polycycliques. L'utilisation de la silice est préconisée quand les huiles épurées contiennent trop de savon et/ou de phospholipides. Ainsi, la silice permet de minimiser l'utilisation de la terre activée pour le raffinage de l'huile de palme (Wai-Lin Siew *et al.*, 1994).

La réduction de la quantité de terres activées utilisées passe aussi par l'optimisation des conditions opératoires et des procédés (Transfeld et Schneider, 1996; Transfeld, 1998; Transfeld, 2000). Ainsi, l'utilisation d'un procédé à contre courant en deux étages a permis de diminuer le coût de raffinage jusqu'à 40% dans le cas des huiles noires comme l'huile de palme et de coco (Transfeld, 2000). La mise en œuvre de résines adsorbantes pour la décoloration a été peu étudiée. Plusieurs travaux décrivent cependant la possibilité de concentrer les carotènes de l'huile de palme sur des résines synthétiques poreuses (Baharin *et al.*, 1998; Latif *et al.*, 2000; Latif *et al.*, 2001).

Par contre, les problèmes liés à la décoloration par adsorbant, essentiellement la perte en huile dans les gâteaux de filtration et au retraitement des adsorbants, ont conduit à l'étude des procédés à membranes. Plusieurs travaux ont été réalisés soit sur des membranes organiques, soit sur des membranes céramiques (Snape et Nakajima, 1996; Subramanian *et al.*, 1998a;

Subramanian *et al.*, 2001). Les résultats obtenus montrent que la technique membranaire est une excellente alternative pour éliminer les chlorophylles et les carotènes.

#### I.2.2.2-4. Décirage

L'huile de tournesol et les huiles végétales en général contiennent des cires qui peuvent être insolubles à température ambiante, et qui doivent être éliminées pour certaines applications de l'huile. Les techniques de décirage les plus répandues sont :

- Le décirage par filtration : l'huile admise dans le process provient de la filtration après décoloration, à une température qui varie entre 40 et 80°C. Elle est refroidie en plusieurs étapes pour éviter le refroidissement brutal et limiter les dépôts de cristaux. L'huile passe dans plusieurs échangeurs, en utilisant entre autre comme fluide l'huile non traitée. L'huile est envoyée dans un maturateur lorsque sa température atteint 5 - 6°C. La maturation sous agitation douce permet une cristallisation complète des cires, sous forme de cristaux de taille suffisante pour ne pas perturber la filtration, menée autour de 10°C pour réduire la viscosité du mélange.
- Le décirage par centrifugation : c'est en réalité un prédécirage destiné à diminuer le taux de cire dans l'huile jusqu'à un niveau tel que le décirage par filtration se fasse dans les meilleures conditions. Il est réalisé après neutralisation de l'huile, par refroidissement rapide, et les cires précipitées sont séparées par centrifugation avec des savons.

#### I.2.2.2-5. Désodorisation

Dernière étape du raffinage, la désodorisation met en œuvre une série d'opération :

- La désaération destinée à éliminer l'oxygène dissout dans l'huile, par chauffage sous pression réduite.
- Le préchauffage, par échange thermique avec l'huile chaude désodorisée.
- La désodorisation qui consiste à injecter de la vapeur sèche dans l'huile maintenue sous vide (260 à 800 Pa) à haute température (220 à 275°C) pendant un temps relativement long (1h30 à 3 h). Il s'agit donc d'un entraînement à la vapeur des substances sapides ou odorantes qui sont plus volatiles que l'huile (Karleskind et Wolff, 1992). La quantité de vapeur consommée varie entre 15 et 100 kg/tonne d'huile à désodoriser. L'augmentation de la quantité de vapeur injectée permet de diminuer le temps de désodorisation, mais le débit de vapeur est limité par l'entraînement mécanique de gouttelettes d'huile. D'autres composés sont aussi entraînés avec les substances odorantes, tels les acides gras libres,

les stérols, les tocophérols, les hydrocarbures saturés et insaturés, etc. (Petrauskaitė *et al.*, 2000).

- La chélation, destinée à éliminer les traces de métaux susceptibles de catalyser les réactions d'oxydation lors du stockage des huiles. Elle est réalisée par ajout de solution aqueuse d'acide citrique (30 à 50%) en faible proportion (50 à 100 mg/kg) dans l'huile désodorisée partiellement refroidie (120°C).
- Après refroidissement, les métaux chélatés, les particules d'huile polymérisée, et les traces de terre de décoloration sont éliminées par filtration (10 - 15 µm).



En conclusion, les procédés industriels de trituration des graines oléagineuses, et en particulier de tournesol, et de raffinage des huiles végétales mettent en jeu un grand nombre d'étape, dont les opérations élémentaires ont été optimisées en fonction du dimensionnement d'installations de forte capacité de traitement ( $\pm 1\,500$  t de graines triturées par jour et  $\pm 1\,000$  t d'huile à raffiner par jour), en relation avec la taille des marchés ciblés, essentiellement alimentaire ( $\pm 0.4$  millions de tonne/an d'huile de tournesol consommées en France et 1.9 millions de tonne/an en CEE). L'émergence de nouveaux marchés dans le domaine de l'énergie (biodiesel) et surtout de la lipochimie, qui ne nécessitent pas forcément de réaliser toutes les étapes de l'extraction et du raffinage, mais aussi d'huiles et de dérivés de la trituration dont la traçabilité est un critère commercial, pourrait permettre de développer de nouvelles unités de trituration et de raffinage de plus faible dimensionnement, à proximité des sites de production des graines et de leur transformation. Des procédés de moindre capacité de traitement, mais plus performant et permettant une meilleure valorisation des coproduits pourraient alors être envisagés. C'est dans cette perspective que plusieurs étapes des procédés d'extraction d'une part et de raffinage d'autre part, peuvent être réétudiées à la lumière de nouvelles techniques et technologies associées, de fractionnement et transformation des agroressources. Deux d'entre elles ont fait l'objet de travail :

- La technologie bi-vis pour la trituration des graines,
- Les techniques membranaires pour le raffinage des huiles.

### I.3. NOUVEAUX PROCEDES DE TRITURATION ET DE RAFFINAGE

#### I.3.1. Technologie bi-vis et extrusion

##### I.3.1.1. Introduction

L'extrusion est un procédé par lequel un matériau susceptible de s'écouler sous diverses conditions contrôlées est ensuite contraint à passer dans une filière à une vitesse prédéterminée (Dziezak, 1989). Initialement, cette technologie a été utilisée dans l'industrie métallurgie, en Angleterre, à la fin du 18<sup>ème</sup> siècle. A cette époque une presse manuelle à piston pour la fabrication de tuyaux de plomb sans soudure a été construite, cette machine étant considérée par certains comme la première machine d'extrusion. Quelques temps plus tard, la technologie d'extrusion a été mise en place dans l'industrie alimentaire pour la fabrication de saucisson, et de pâtes alimentaires. Aujourd'hui, l'industrie agroalimentaire utilise abondamment la technique d'extrusion à travers la cuisson-extrusion des produits amylacés (biscuits et biscottes, *snacks*, *crackers*, etc...) mais aussi la texturation des protéines et la fabrication d'aliments pour les animaux d'élevage (poisson) et de compagnie.

Parallèlement la technologie d'extrusion, en particulier dans les conceptions des machines et la modélisation de leur fonctionnement, a été largement développée pour l'industrie des thermoplastiques. Le principe base de l'extrudeur bi-vis pour l'industrie des thermoplastiques a alors été conçu en Italie par Roberto Colombo et Carlo Pasquetti pour résoudre le problème de mélange d'acétate de la cellulose, sans ajouter de solvant (Martelli, 1983). Colombo a alors développé un système de bi-vis co-pénétrante et co-rotative, permettant de réaliser dans cette machine les deux opérations de mélange et d'extrusion. Ce nouveau concept était tellement attractif que plusieurs compagnies ont acquis le droit d'utilisation. Quelques temps plus tard, Pasquetti concevait un extrudeur à vis contra-rotative. Depuis la technologie de l'extrudeur s'est développée largement à travers la conception de nouveaux types de vis, et de nombreux fabricants ont mis en œuvre leur propre solution pour leurs besoins spécifiques.

Le transfert de technologie de l'industrie thermoplastique vers l'industrie alimentaire a surtout porté sur les cuiseurs-extrudeurs, qui occupent du point de vue thermodynamique, une position intermédiaire. En effet, l'élévation de température est due à la fois à un apport extérieur et à la dissipation visqueuse d'énergie mécanique dans le produit. Avec ces nouveaux types de cuiseur-extrudeurs, on assiste au développement de véritables réacteurs capables de transformer ou de fractionner physiquement et chimiquement les matériaux en

une seule étape, et qui trouvent des applications dans le domaine de la production de pâtes papetières, de l'extraction de constituants des agroressources, de la fabrication d'agromatériaux et de l'extrusion réactive. Plusieurs études ainsi ont porté sur l'utilisation de l'extrudeur pour conduire des actions thermiques, mécaniques, et chimiques en une seule étape et en continu, comme par exemple pour l'extraction d'hémicelluloses (N'Diaye *et al.*, 1996; N'Diaye et Rigal, 2000), de pectines (Maréchal et Rigal, 1999), de xylannes et d'arabinoxylannes (Rigal *et al.*, 1998), de protéines (Silvestre *et al.*, 1999), ou comme la production de panneaux de fibres (Markessini *et al.*, 1997) et de pâte à papier (Manolas *et al.*, 1995), la préparation d'agro-matériaux composites (Leyris *et al.*, 1998; Rigal *et al.*, 1999; Rouilly *et al.*, 2000; Rouilly *et al.*, 2004).

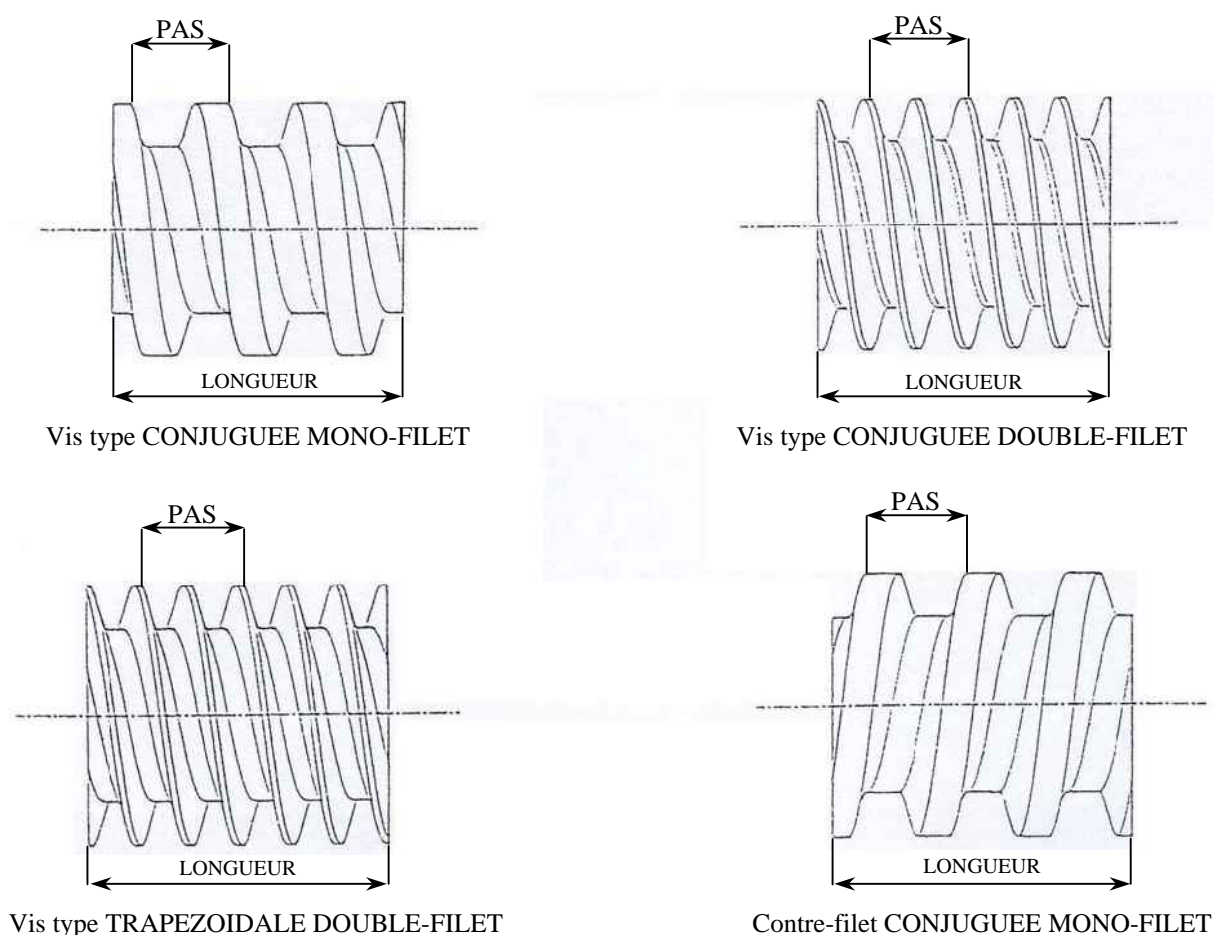
#### I.3.1.2. Description de l'extrudeur bi-vis

L'appellation extrudeur bi-vis inclue une grande variété de machine, avec diverses utilités, caractéristiques mécaniques et capacités (Dziezak, 1989). Suivant la position des vis l'une par rapport à l'autre, les extrudeurs bi-vis sont classés en deux catégories (Martelli, 1983) :

- **A vis non co-pénétrantes.** Les bi-vis non co-pénétrantes ont le même comportement que deux extrudeurs mono-vis en parallèle, appelées extrudeur double-vis. Les sommets des vis sont tangents, et la matière passe librement d'une vis à l'autre. La matière convoyée colle aux vis et glisse en même temps à la surface du fourreau. L'efficacité de la machine dépend du coefficient frictionnel de la matière sur le métal.
- **A vis co-pénétrantes.** Les bi-vis co-pénétrantes sont équipées de vis modulaires, composées d'éléments de longueur et de pas déterminé. La vis peut être à simple ou double filet. La profondeur du chenal est la même pour tous les éléments. La forme du chenal est variable, arrondie, conjuguée ou trapézoïdale (Figure I.12).

Le filet de la vis opposée balaye en permanence le chenal de la vis empêchant la matière de coller au flanc de filet. L'interpénétration des deux vis compartimente la matière dans des espaces quasi-clos. Sous l'effet conjugué de la poussée axiale des filets de vis et de la contre poussée des filets situés en vis-à-vis ou en butée tangentielle, il se crée une poussée axiale positive. Les espaces quasi-clos glissent ainsi de façon quasi-individualisée le long du fourreau, générant un effet de pompe à déplacement positif. Cet effet est d'autant plus important que la géométrie est fermée, ce qui s'accompagne d'une diminution de l'action de mélange.





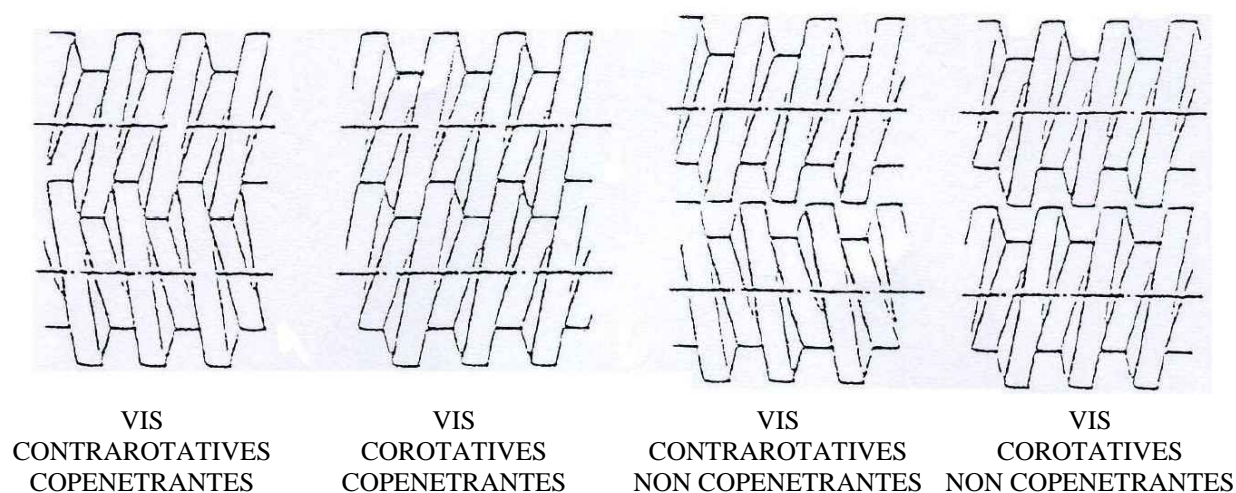
**FIGURE I.12.** Différentes types d'éléments de vis co-pénétrantes

Selon le sens de rotation des vis, qui influence plus le système à vis co-pénétrantes que non co-pénétrantes, les extrudeurs bi-vis à vis co-pénétrantes peuvent donc être classés en deux groupes (Figure I.13) :

- **A vis contra-rotatives.** Les deux vis tournent en sens inverse, l'une à droite, dans le sens des aiguilles d'une montre (*clockwise*) et l'autre à gauche en sens inverse des aiguilles d'une montre (*counterclockwise*).

L'extrudeur bi-vis contra-rotatives est un excellent convoyeur. Il est particulièrement utilisé pour les matériaux peu visqueux comme par exemple les gommes, les gelées, et les confections de réglisse (*licorice confections*) (Dziedzak, 1989). En fonction de la conjugaison et la forme des filets de vis, l'extrudeur bi-vis contra-rotatives peut être configuré pour conduire à une action de pompage pour un convoyage très efficace ou à une action de mélange (Martelli, 1983). Les vis non conjuguées provoquent un mélange très efficace mais réduisent l'action de pompage en augmentant les temps de séjour. A l'inverse, les vis conjuguées assurent l'action de pompe à déplacement positive.

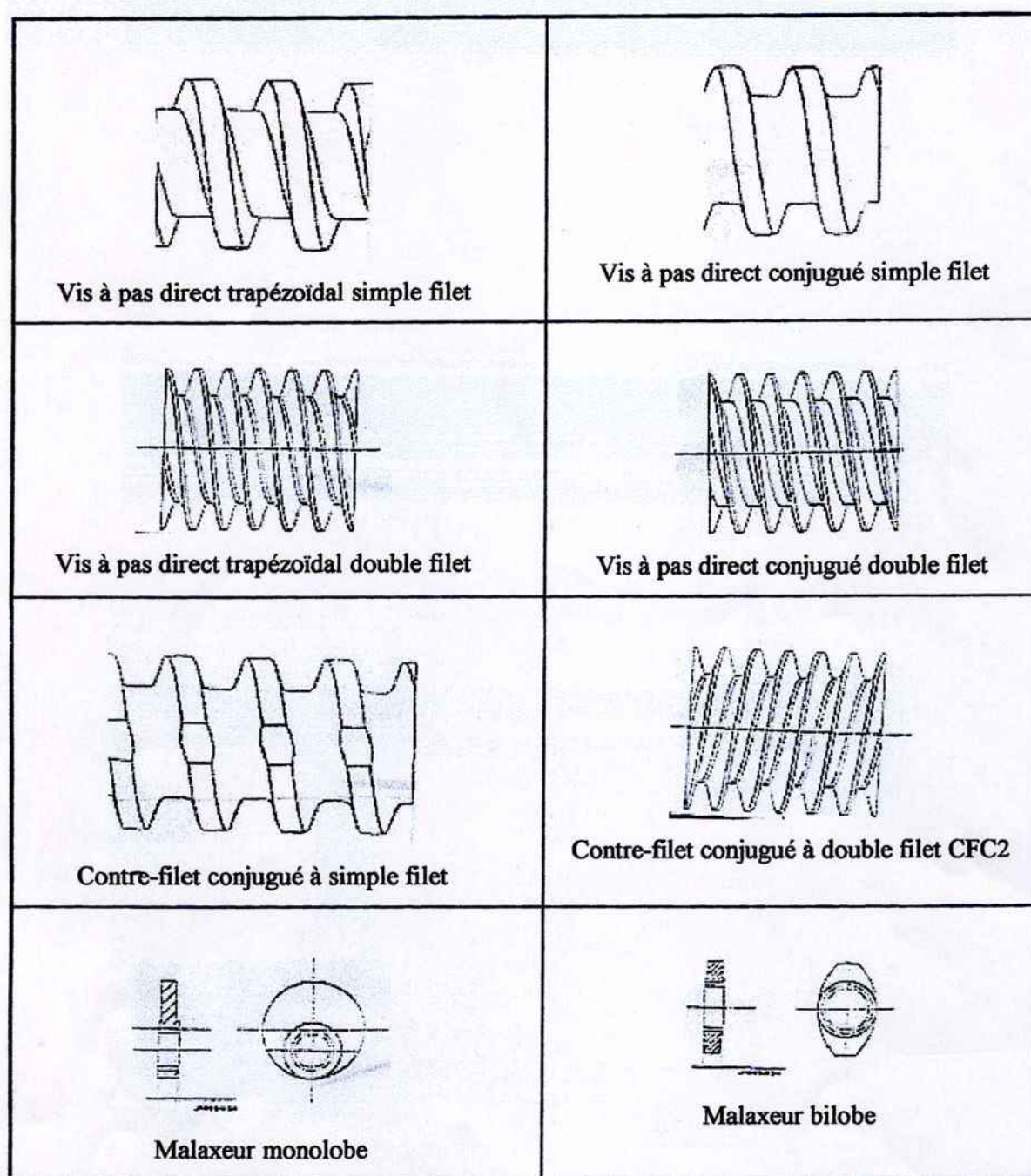
Les extrudeurs à vis contra-rotatives ont un degré de cloisonnement du chenal maximal, ce qui a une action très positive sur le transport de la matière, au détriment de la fonction de mélange. L'imbrication partielle des vis et l'ouverture du chenal, sont fréquemment utilisées pour améliorer le mélange. Dans le principe, les extrudeurs bi-vis contra-rotatives sont donc similaires aux extrudeurs mono-vis.



**FIGURE I.13.** Différents arrangements de systèmes bi-vis

- **A vis co-rotatives.** Les deux vis tournent dans le même sens, tous les deux à droite (*clockwise*) ou à gauche (*counterclockwise*). Les vis conjuguées présentent une large ouverture longitudinale du chenal, et la matière progresse axialement le long du fourreau en passant d'une vis sur l'autre, suivant un trajet en "huit ouvert". L'effet de mélange est plus important. Les vis trapézoïdales présentent une faible restriction au niveau de la zone d'interpénétration des vis, et l'écoulement de la matière sera intermédiaire entre celui de l'espace quasi-clos et du "huit ouvert".

De plus, les axes de vis peuvent être équipés d'éléments de formes variables (Figure I.14) qui permettent de combiner aux effets de compression et de détente, des effets de cisaillement et de malaxage. Ainsi, pour augmenter l'action de mélange et de cisaillement, les arbres de vis peuvent être équipés d'éléments de malaxage, et de vis à pas inverse. L'arrangement des différents éléments sur les arbres définit alors le profil de vis.



**FIGURE I.14.** Différents types d'éléments de vis

L'extrudeur bi-vis est ainsi segmenté en plusieurs zones, offrant une grande flexibilité de processus. La modularité des éléments du fourreau permet l'introduction de liquides et de solides, ainsi que l'extraction de liquides (module de filtration) ou de vapeurs (module de dégazage). L'arrangement des modules du fourreau définit alors la configuration de la machine.

### I.3.1.3. Eléments de vis d'un extrudeur bi-vis co-pénétrante co-rotative

La vis est l'élément principal d'un extrudeur (Senanayake et Clarke, 1999). La définition de son profil permet de réaliser dans le fourreau en continu, plusieurs combinaisons d'opérations élémentaires en fonction de l'agencement des vis.

Les éléments de convoyage sont les vis à pas direct qui assurent principalement une action de convoyage, et dans une moindre proportion, de mélange et de cisaillement du fait du caractère co-pénétrant des vis. La réduction du pas de vis permet d'augmenter la pression sur la matière, d'autant plus que l'avancement de celle-ci sera gêné par une restriction, constituée par exemple par une vis à pas inverse (contre-filet) ou de la plaque avant du fourreau. A l'inverse, l'augmentation du pas de vis assure la détente de la matière, après une zone de compression. L'enchaînement de ces séquences de compression et de détente permet, au niveau de l'injection des liquides dans le fourreau, de favoriser la diffusion des réactifs dans la matrice végétale, et la diffusion des solutés dans le solvant extractant. Par ailleurs, les vis de convoyage peuvent être à simple ou double filet, trapézoïdales ou conjuguées. Les vis à simple filet ont une meilleure poussée, et un effet de cisaillement plus important que celles du type à double filet. Les temps de séjour du solide y sont aussi plus importants.

Les éléments de malaxage provoquent une restriction partielle du flux de matière et n'ont pas par eux même d'effet de convoyage. Cependant ils peuvent être montés de façon à provoquer un mélange statique, un effet de convoyage direct ou inverse, et peuvent aussi être orientés de façon à privilégier le cisaillement. Les disques malaxeurs de forme monolobe, dits MAL 0 ou DM, exercent une action de compression radiale et de cisaillement alors que les disques malaxeurs bilobe, dits MAL 2 ou BB, exercent une action importante de mélange et de cisaillement. En fonction de leur montage selon un pas direct ou inverse, une action de convoyage ou de compression axiale en combinaison avec les vis à pas direct peut être obtenue. Ces éléments permettent donc d'obtenir une action de mélange intime particulièrement intéressante par exemple dans le cas où une réaction chimique avec les constituants de la matière végétale est recherchée. Ils pourront aussi être avantageusement exploités pour l'extraction de constituants liquides inclus dans la structure cellulaire.

Les vis à pas inverse ou contre-filets (CF) ont un rôle de cisaillement intense et de mélange important. Par ailleurs, en combinaison avec la vis à pas direct, ils exercent une compression axiale forte sur la matière, qui outre l'augmentation du temps de séjour du solide, permettra aussi la séparation des phases liquide et solide par pressage, et la récupération éventuelle de l'extrait au niveau d'un module de filtration installé dans le

fourreau. Les vis à pas inverse peuvent être à simple ou double filet, trapézoïdales ou conjuguées. L'action de contre poussée des vis à simple filet est plus grande que celles du type à double filet. Les vis à simple filet ont ainsi un rôle de cisaillement plus important, et provoquent une augmentation du temps de séjour du solide.

Le rappel qualitatif des actions de ces éléments de vis est rapporté dans le tableau I.19.

L'arrangement des diverses caractéristiques d'éléments de vis (angle, longueur, pas) sur les arbres de vis détermine donc le profil de vis. C'est un facteur important qui agit sur la transformation de la matière, la distribution du temps de séjour, et l'énergie mécanique transférée à la matière pendant le procédé d'extrusion (Gogoi *et al.*, 1996a; Choudhury *et al.*, 1998; Gautam and Choudhury, 1999a; Gautam and Choudhury, 1999b).

Ainsi, grâce à sa remarquable modularité de profil de vis et de configuration, permettant de combiner en continu dans un même appareillage de multiples combinaisons d'action thermique, mécanique et chimique, et donc de réaliser une vaste gamme d'opérations élémentaires (convoyage, cisaillement et broyage, compression et détente, chauffage et refroidissement, solvatation, solubilisation et extraction, réaction, séparation liquide solide, dégazage, entraînement à la vapeur, et séchage, extrusion,...), la technologie d'extrusion bi-vis a été largement exploitée pour le fractionnement et la transformation des agroressources.

#### I.3.1.4. Etude de l'influence des profils de vis et de la configuration de l'extrudeur bi-vis sur la transformation de la matière végétale et de ses constituants

De nombreux travaux ont porté sur l'effet du profil de vis et de la configuration du fourreau sur la transformation ou le fractionnement de la matière végétale en extrudeur bi-vis.

Etudiant la cuisson-extrusion de l'amidon, Colonna *et al.* (1983) ont défini quatre zones principales pour la configuration de l'extrudeur :

- **La zone A, dite section de convoyage**, dont la fonction principale est de recevoir les matières et de les transporter en avant. La matière ne subit aucune transformation au niveau granulaire ou moléculaire. De plus, il n'y a aucun effet de compression.
- **La zone B, dite première section de transition**, qui exerce le travail mécanique. La matière est progressivement comprimée et partiellement transformée en une phase dense et compacte mais encore solide.
- **La zone C, dite seconde section de transition**, qui est la zone de fusion de l'amidon avec un taux de remplissage complet des vis et une homogénéisation du mélange. Elle est composée d'éléments de vis à pas inverse (contre-filet). La matière est ralentie, entraînant

**TABLEAU I.19.** Effet des éléments de vis dans un extrudeur bi-vis co-pénétrante et co-rotative

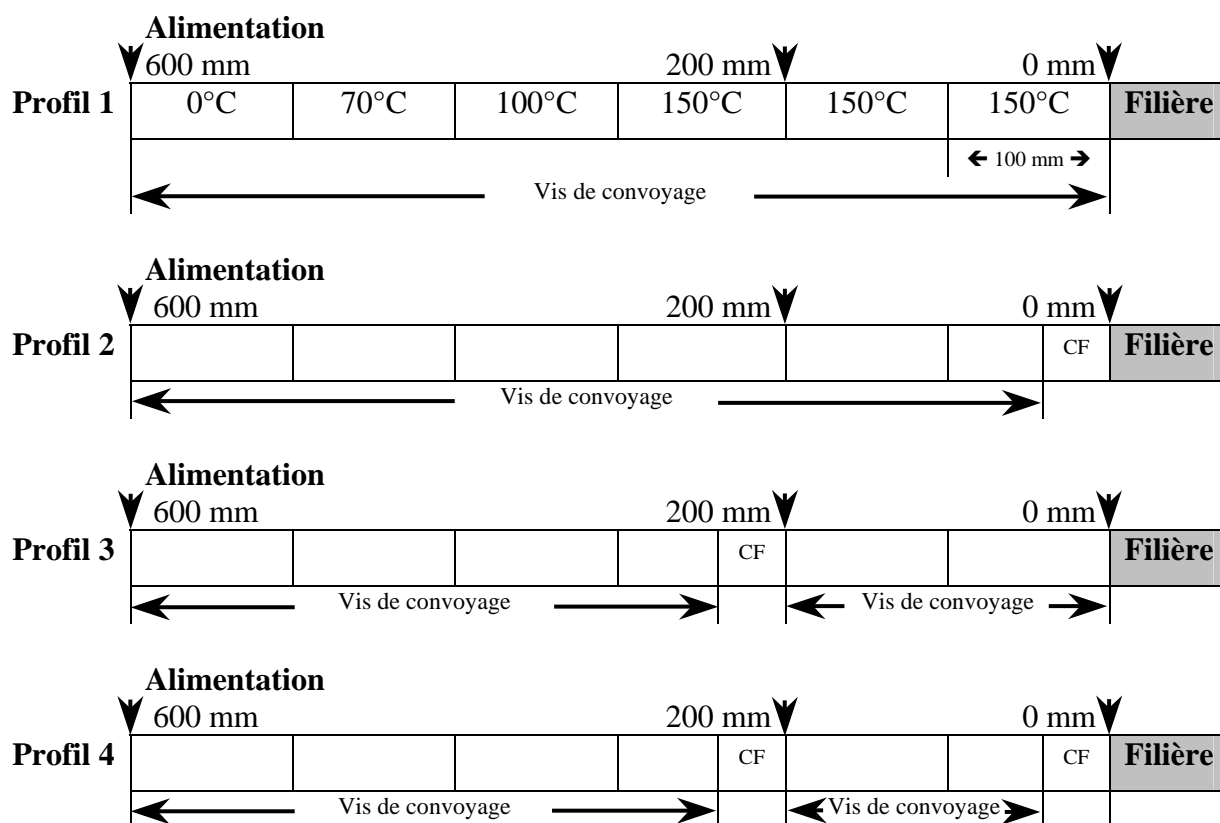
Eléments de vis	Description	Effet principal	Remarques
Trapézoïdal simple filet (T1F) ou double filet (T2F)	Vis à pas direct Large sommet de filet T1F Sommet de filet étroit T2F Angle talon de vis marqué	Convoyage souvent mis en œuvre dans la zone d'alimentation en solide T2F augmente l'avalement	Ne sont pas auto-nettoyants T1F meilleure poussée que T2F mais plus d'auto-échauffement (cisaillement plus important)
Conjugué à simple filet (CIF) ou double filet (C2F)	Vis à pas direct Large sommet de filet C1F Sommet de filet étroit C2F Angle talon de vis arrondi	Convoyage dans le fourreau Temps de séjours plus long avec simple filet	Auto-nettoyants C1F plus grande poussée C2F moins d'échauffement et cisaillement plus faible
Contre-filet (CF) à simple ou double filet (1 ou 2), trapézoïdal ou conjugué (T ou C)	Vis à pas inverse Sommet de filet large ou étroit Angle talon de vis marqué ou arrondi Sommet de vis ajouré formant une rainure de forme et dimension variable selon le type de CF	Convoyage en sens inverse Fort cisaillement (++++) Fort mélange (+++) Mise en pression Augmente le temps de séjour Dépend des rainures	Élément restrictif Forme un bouchon de matière Contre poussée plus grande pour les simples filets Moins grand cisaillement des doubles filets
Malaxeurs monolobes (MAL0 ou DM)	Disque malaxeur de forme excentrée par rapport à l'axe Éléments montés avec un pas direct ou inverse	Fort cisaillement (++++) Mélange faible (+) Compression radiale Dépend du pas de montage	Élément restrictif Augmente le temps de séjour Plus fort cisaillement que les MAL2
Malaxeurs bilobes (MAL2 ou BB)	Éléments de forme ovoïde centrée sur l'axe Éléments montés avec un pas direct ou inverse ou neutre	Fort mélange (++++) Cisaillement élevé (+++) Convoyage fonction de l'angle de montage	Élément restrictif Augmente le temps de séjour Cisaillement moins fort que MAL0 si pas direct

une montée en pression. La matière avance cependant à travers des fentes usinées dans les sommets des filets.

- **La zone D, dite section de décharge**, avec la filière, qui est la zone de mise en forme. Elle est complètement remplie de matière, bien qu'elle comporte parfois des zones mortes. Le passage dans la filière n'apporte plus de modifications macromoléculaires de la structure de matière.

Ainsi, la transformation macromoléculaires de l'amidon est réalisée dans les éléments de vis à pas inverse (contre-filet), juste après la phase de fusion. La déstructuration de l'amidon est accrue par l'augmentation de la longueur du contre-filet (Barres *et al.*, 1990).

Dans le cas de l'extrusion de farine de riz en mélange à des protéines de saumon, Gogoi *et al.* (1996a) ont étudié l'influence de la position et l'intervalle d'éléments de vis à pas inverse (contre-filet) dans le profil de vis (Figure I.15) sur l'énergie mécanique spécifique et les caractéristiques des extrudats. L'énergie mécanique spécifique, le ratio d'expansion et l'indice de solubilité dans l'eau augmentent lorsque la vis à pas inverse est plus éloignée de la

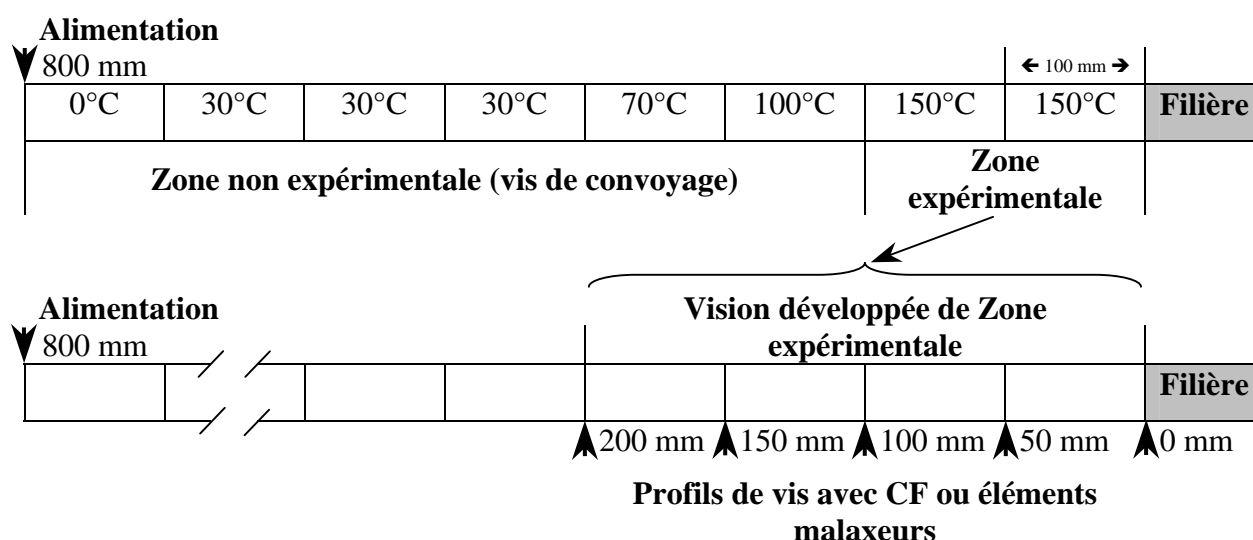


**FIGURE I.15.** Profils de vis et position des vis à pas inverse (CF) pour l'étude de l'extrusion de farine de riz et de protéines de saumon (Gogoi *et al.*, 1996a)



filière ou qu'un second contre-filet est monté. La combinaison d'éléments malaxeurs et de contre-filets augmente aussi l'énergie mécanique spécifique, le ratio d'expansion et l'indice de solubilité dans l'eau (Gogoi *et al.*, 1996b).

Reprenant ces travaux dans le cas de la cuisson-extrusion de farine de riz, Gautam et Choudhury ont étudié l'influence de l'agencement des éléments malaxeurs et des contre filets dans une zone de 200 mm en amont de la filière (Gautam et Choudhury, 1999a; Gautam et Choudhury, 1999b; Choudhury et Gautam, 1998) (Figure I.16). L'ensemble des résultats obtenus montre que l'énergie mécanique et l'indice de solubilité dans l'eau des extrudats augmentent avec la présence d'éléments malaxeurs, puis celle de contre filet, et enfin la combinaison des deux types d'éléments de vis, d'autant plus qu'ils sont éloignés l'un de l'autre, et de la filière. La déstructuration moléculaire de l'amidon et le temps de séjour de la matière dans l'extrudeur croissent dans le même sens.



**FIGURE I.16.** Profils de vis et position des vis à pas inverse (CF) et des éléments malaxeurs pour l'étude de l'extrusion de farine de riz (Gautam et Choudhury, 1999a; 1999b)

Dans le cas de l'extraction des hémicelluloses de peuplier, N'Diaye (1996) confirme que le contre-filet a l'effet le plus important sur le temps de séjour de la matière, suivi des disques malaxeurs. Ainsi, le temps de séjour augmente avec une longueur de contre-filet ou de disques bilobes croissante.

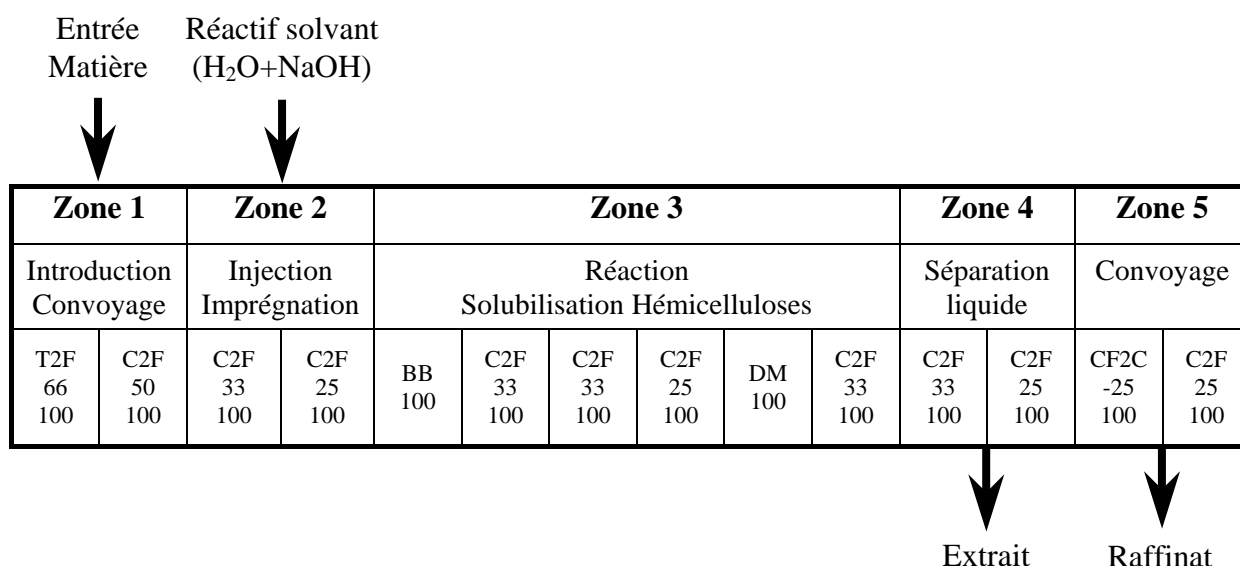
La modélisation des écoulements dans l'extrudeur bi-vis dans le cas de la cuisson-extrusion de l'amidon a ainsi été abondamment étudiée en relation avec les différentes zones définies (convoyage du solide, fusion, convoyage de la zone fondue) (Vergnes, 1998).



L'étude de l'influence des profils de vis, de la configuration du fourreau et des principales variables opératoires (température, débits, vitesse de rotation des vis, etc...) (Tableau I.20) sur la déstructuration et la plastification de la matière végétale a aussi été mise à profit dans la perspective de l'obtention de bases d'agro-matériaux composites :

- Thermoplastiques, à partir de maïs plante entière (Peyrat *et al.*, 1999; Peyrat, 2000), de tourteau de tournesol (Rouilly *et al.*, 2000; Rouilly *et al.*, 2004) ou de pulpe de betterave (Rouilly, 2002).
- Thermodurcissables, à partir de pailles ou de son de blé (Marechal, 2001).

Dans ce dernier cas, comme dans celui de la préparation de pâtes papetières, l'extrudeur bi-vis est mis en œuvre non seulement comme réacteur pour le fractionnement de la matière, mais aussi comme extracteur liquide-solide grâce à l'injection d'un solvant dans le fourreau, et au montage d'un module de filtration (Figure I.17). L'influence des profils de vis et de la configuration du fourreau sur les qualités papetières des pulpes extrudées et les rendements en hémicelluloses extraites a été étudiée dans le cas du sorgho à fibre et du bois peuplier (N'Diaye, 1996; N'Diaye *et al.*, 1996; N'Diaye et Rigal, 2000). Le fonctionnement de l'extrudeur bi-vis utilisé comme extracteur a été modélisé pour analyser les phénomènes de transport de la matière, de libération de hémicelluloses hors des particules de bois, et les phénomènes purement mécanique responsable de la consommation énergétique (Prat, 1998; Prat *et al.*, 1999; Prat *et al.*, 2002).



**FIGURE I.17.** Configuration et profil de vis pour l'extraction des hémicelluloses de bois de peuplier et de sorgho entier (N'Diaye, 1996)

**TABLEAU I.20.** Influence des facteurs sur la mise en œuvre d'un extrudeur bi-vis pour la transformation de la matière végétale

Nature de la matière	Paramètres étudiés	Influence globale	Conséquences	Références
Pulpe de betterave broyée	<b>Configuration des vis :</b> (vis à pas positif croissant ou décroissant) <ul style="list-style-type: none"> <li>Avec éléments restrictifs sans filière de sortie : <ul style="list-style-type: none"> <li>éléments malaxeurs : monolobes (MAL0), bilobes (MAL2) ou des roues crantées (MEL)</li> <li>contre-filet à double filet ou simple filet</li> </ul> </li> <li>Avec éléments restrictifs (monolobes, contre-filets à double filet) et filière de sortie</li> </ul> <ul style="list-style-type: none"> <li>Présence d'élément de vis rainuré</li> </ul>	→ Broyage de la matière et mélange liquide-solide → Cisaillement de plus en plus important dans la zone avec les roues crantées (MEL), le contre-filet à double filet, le contre-filet à simple filet, l'augmentation de la longueur du contre-filets → Poussée sur la matière dans le sens inverse de son écoulement de plus en plus importante dans la zone avec le contre-filet à double filet, le contre-filet à simple filet, l'augmentation de la longueur du contre-filets ou la présence de la filière → Déstructuration dégradative de la matière → Modification des propriétés physico-chimiques de la matière  → Détermine le taux de remplissage des vis	→ Augmente l'énergie mécanique spécifique (EMS) transmise à la matière  → Augmente le taux de matière soluble à l'eau  → Dégradation apparente importante des extrudats  → Diminue la viscosité des extrudats   → Augmente le temps de séjours moyen et le taux de matière soluble à l'eau → Dégradation apparente moins importante des extrudats → Diminue l'EMS	Rouilly, 2002
	<b>Rapport liquide-solide (L/S)↓ :</b> (à vitesse de rotation des vis constante)	→ Détermine le comportement rhéologique des extrudats et l'intensité de traitement	→ Augmente l'énergie mécanique spécifique transmise à la matière → Augmente le taux de matière soluble à l'eau → Diminue la viscosité des extrudats	
	<b>Rapport débit de pulpe/vitesse de rotation des vis (Q/N)↓ :</b> (à rapport L/S constant)	→ Détermine le taux de remplissage des vis	→ Diminue la pression exercée sur la matière	

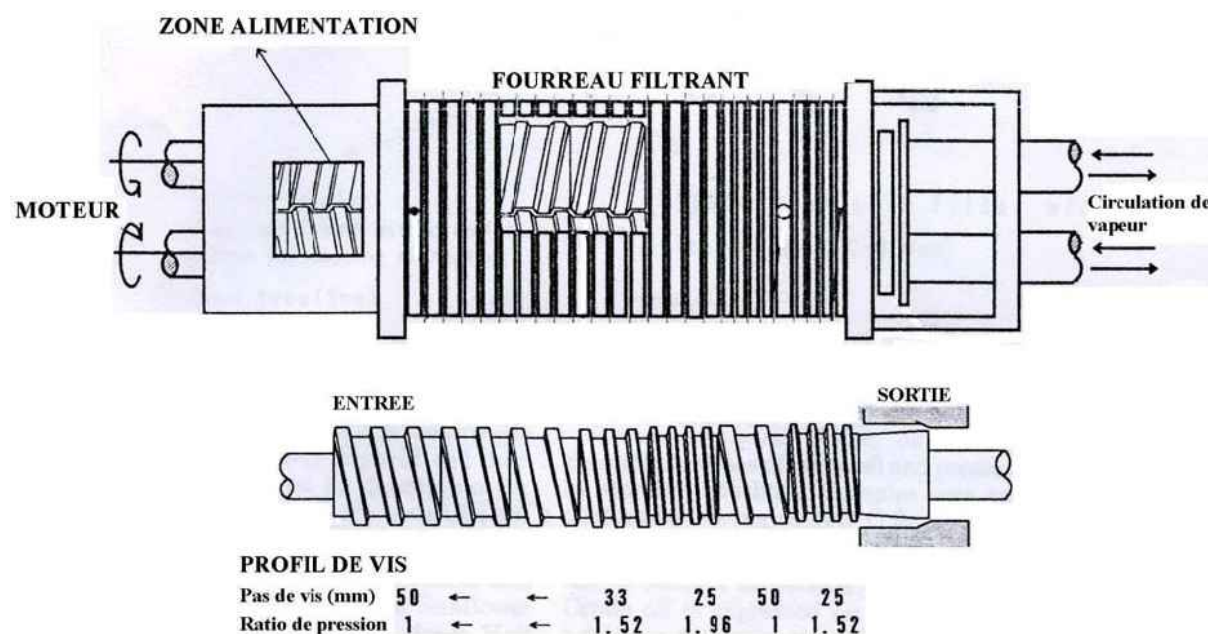
**TABLEAU I.20.** Influence des facteurs sur la mise en œuvre d'un extrudeur bi-vis pour la transformation de la matière végétale (suite)

Nature de la matière	Paramètres étudiés	Influence globale	Conséquences	Références
Tourteau de tournesol	<b>Configuration des vis :</b> <ul style="list-style-type: none"> <li>vis à pas positif croissant ou décroissant</li> <li>Avec éléments restrictifs (monolobes, contre-filets à double filet)</li> </ul>	→ Modification structurelle du tourteau sous l'effet des contraintes thermo-mécanique  → Modification des propriétés physico-chimiques du tourteau	→ Transformation la structure hétérogène du tourteau en structure simplifiée et chargée de fibres → Dénaturation des protéines → Modification des isothermes d'adsorption d'eau → Abaissement de la viscosité de l'extrudat	Rouilly, 2002
Paille et son de blé	<b>Configuration des vis :</b> <ul style="list-style-type: none"> <li>vis à pas positif croissant ou décroissant</li> <li>Avec éléments restrictifs (bilobes, 2 contre-filets à double filet)</li> </ul>	→ Modification structurelle moins importante des extrudats sous l'effet des contraintes thermo-mécanique-chimique  → Modification des propriétés des extrudats	→ Obtentions de composites constituées d'une matrice colloïdale à caractère thermoplastique et de fibres → Favorise l'obtention de panneaux de fibres de bonnes qualités mécaniques, équivalentes à celles des panneaux de fibres végétales issues de plantes annuelles	Marechal, 2001
	<b>Rapport matière/soude↑</b>			

La mise en œuvre de l'extrudeur bi-vis comme presse pour l'expression d'huiles à partir de graines oléagineuses se rapproche de celle d'une mise en œuvre comme extracteur liquide-solide. Mais elle s'en distingue par le fait qu'aucun solvant n'est injecté dans le fourreau et que l'"extraction" d'huile ne repose que sur la compression du solide. Cette utilisation de l'extrudeur bi-vis a été étudiée par plusieurs auteurs.

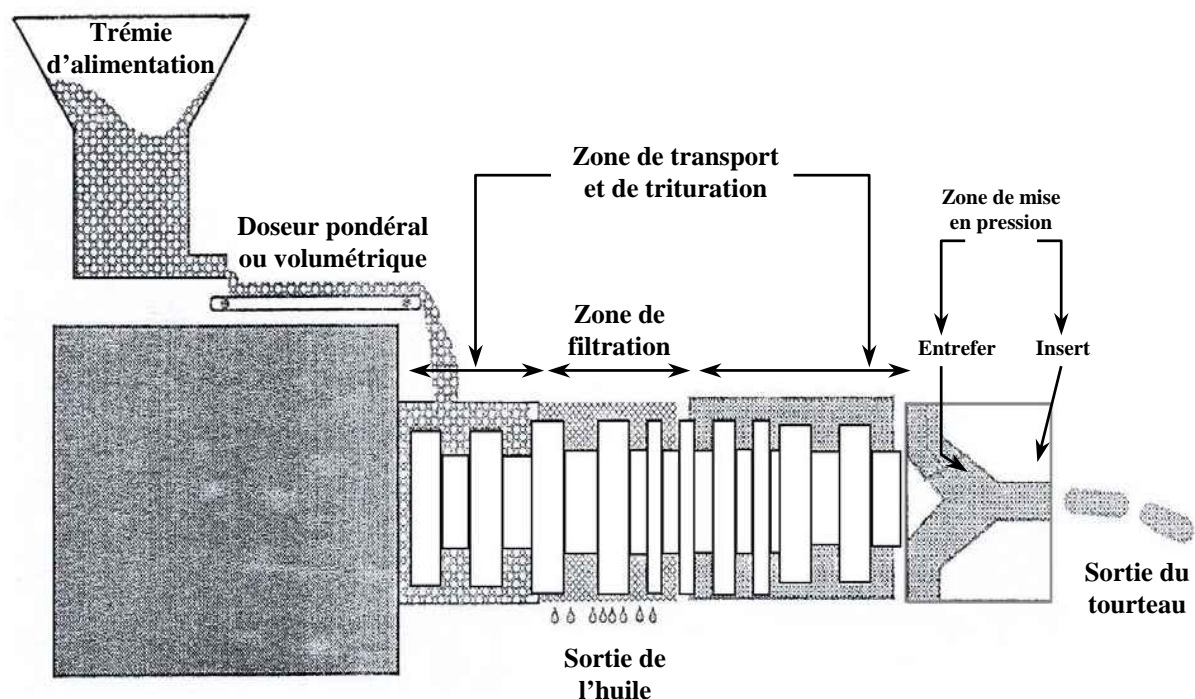
#### I.3.1.5. Application de l'extrudeur bi-vis pour l'expression d'huile de graines oléagineuses

En 1992, Isobe *et al.* ont comparé l'efficacité de pressage de graines de tournesol décortiquées (teneurs en huile et en eau de 58.6% et de 3.2%) en presse mono-vis (Suehiro Iron Works, Japan) et en presse bi-vis contra-rotatives (Suehiro Iron Works, Japan) dont le profil de vis choisi était le suivant (Figure I.18). Le pressage est effectué à 17 rpm et le débit de graine de 50.2 - 58.0 kg/h en presse bi-vis, et à 32 rpm et 19.4 - 22.9 kg/h en presse mono-vis. Cette étude a permis d'obtenir des rendements d'extraction en huile de 93.6% en presse bi-vis et de 19.7% en presse mono-vis. L'énergie consommée est de 0.14 kW.h/kg d'huile en presse bi-vis et de 1.26 kW.h/kg d'huile en presse mono-vis.



**FIGURE I.18.** Presse bi-vis contra-rotatives et profil de vis pour l'expression d'huile des graines de tournesol (Isobe *et al.*, 1992)

Parallèlement, Guyomard (1994) a étudié l'expression de l'huile de colza et de tournesol dans un extrudeur bi-vis de type BC 45 (CLEXTRAL, France). Dans une première approche, l'extrudeur bi-vis est équipé d'un module de filtration et d'une plaque avant avec insert (Figure I.19).



**FIGURE I.19.** Extrudeur bi-vis type CLEXTRAL BC 45 mis en ouvre pour le pressage de graines oléagineuses (Guyomard, 1994)

- Le profil de vis, d'une longueur totale de 0.75 à 1 m, est constitué de vis à pas direct, qui assurent le convoyage de la matière et sa compression, grâce à la modulation du pas de vis, et d'éléments restrictifs (monolobes et contre-filet à pas inverse) qui assurent la trituration de la graine.
- Comme dans le cas des presses mono-vis, le réglage de la forme et de la taille de l'entrefer, défini par l'espace entre les têtes de vis et l'insert de la plaque avant, permet de régler la contre-pression exercée sur la matière.
- Le filtre, placé en amont de la filière, permet de séparer l'huile exprimée.

L'influence de neuf variables opératoires a été étudiée : le profil de vis, la distance de l'entrefer, la longueur de l'insert, la conicité des pointes de vis et la surface de filtration, le débit d'alimentation et la vitesse de rotation des vis, le type de graines et la nature du lot de graines (Tableau I.21).

**TABLEAU I.21.** Influence des facteurs sur la mise en œuvre d'un extrudeur CLEXTRAL BC 45 pour le pressage de graines oléagineuses (Guyomard, 1994)

Paramètres étudiés	Influence globale	Conséquences
<b>Configuration des vis :</b> (vis à pas positif croissant ou décroissant) <ul style="list-style-type: none"> <li>• Sans éléments triturants</li> <li>• Avec éléments triturants (monolobe, contre-filets)</li> <li>• Allongement du pas de vis du tronçon terminal (à niveau de trituration égal)</li> </ul>	→ Détermine le degré de transformation de la matière  → Conditionnement thermo-mécanique et pressage quasiment uniquement au sein de l'entrefer  → Broyage et malaxage avant la zone de pressage  → Action thermo-mécanique supérieure car la machine est plus remplie et la poussée au niveau de l'entrefer est plus intense	→ Conditionne le comportement de la matière lors des phases de pressage et filtration → Mise en œuvre de la machine bi-vis comme une presse mono-vis → Facilite le pressage et augmente les rendements d'extraction en huile → Favorise la remontée de l'huile au niveau du filtre et augmente le rendement d'extraction → Augmente le taux de pied dans l'huile exsudée
<b>Eléments composants la filière :</b> <ul style="list-style-type: none"> <li>• Augmentation de la longueur de l'insert et de la conicité des vis</li> <li>• Diminution de la distance de l'entrefer</li> <li>• Filtre : augmentation du nombre de tours, diminution du diamètre des trous</li> </ul>	→ Détermine la pression au sein de l'entrefer  → Pression dans l'entrefer augmentée  → Pression dans l'entrefer augmentée  → Favorise la sortie de l'huile  → Evite le passage de matière solide par le filtre	→ Conditionne la consolidation du gâteau et le pressage  → Augmente le rendement d'extraction mais pas le taux de pied dans l'huile filtrée  → Augmentation du rendement d'extraction  → Augmente le rendement d'extraction  → Diminue le taux de matière sèche dans l'huile
<b>Débit d'alimentation :</b> (à vitesse de rotation des vis constante)	→ Détermine le taux de remplissage des vis	→ Détermine le pressage et le temps de séjour de la matière au sein de la filière : à augmenter
<b>Vitesse de rotation des vis :</b> (à débit d'alimentation constant)	→ Détermine le taux de remplissage des vis	→ Détermine la pression exercée sur la matière et son temps de séjour au sein de la filière : à diminuer
<b>Type de matière première et nature du lot</b>	→ Comportement rhéologique lié aux différentes teneurs en eau, protéines, fibres, et lipides	→ Conditionne le comportement de la matière lors des phases de travail, pressage et filtration

Deux groupes principaux de facteurs apparaissent : ceux qui agissent sur le degré de transformation de la matière en amont de la zone de pressage, et ceux qui contribuent à l'efficacité du pressage en agissant sur la pression et l'épaisseur du gâteau au niveau de la zone entrefer/filière et de la zone de filtration.

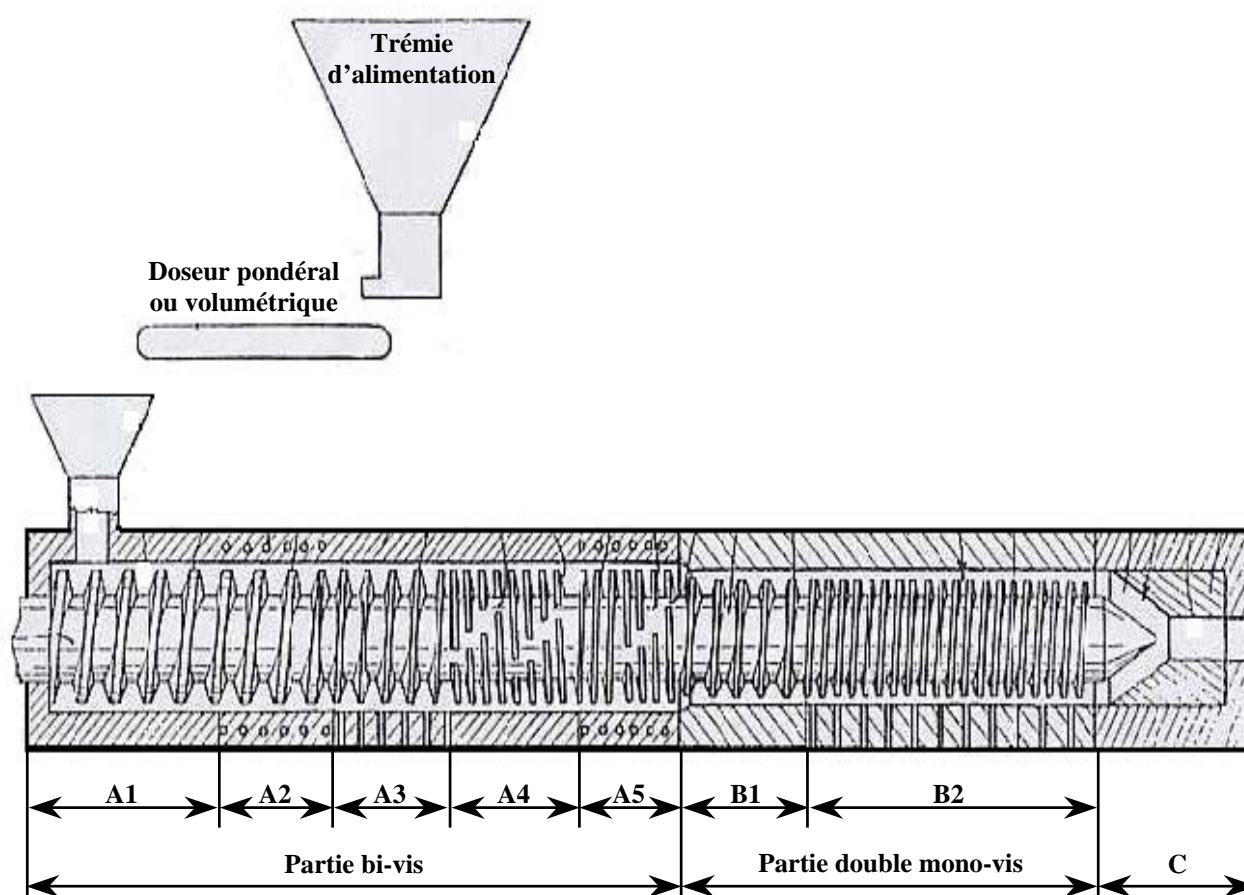
Les performances obtenues pour l'ensemble des graines de colza triturées permettent de situer ce type de presse bi-vis au niveau de celles obtenues en pré-presse mono-vis, avec des rendements en huile compris entre 26 et 85% et des teneurs résiduelles en huile dans le tourteau comprises entre 17 et 46%. Pour le tournesol, les rendements sont de 75 à 86% avec des teneurs résiduelles en huile dans le tourteau comprises entre 17 et 25%, pour un débit de graine de 40 kg/h et une vitesse de vis de 40 rpm. Guyomard (1994) conclut cependant qu'une extraction d'huile plus poussée ne pouvait pas s'effectuer correctement avec le système mis en place, la zone de pressage étant trop localisée au niveau de l'entrefer et le temps de pressage trop court.

Ces résultats ont conduit les chercheurs à équiper l'extrudeur bi-vis d'un module supplémentaire, dans lequel les deux vis sont individualisées dans un fourreau filtrant, fonctionnant ainsi comme deux mono-vis de pressage classique (Figure I.20) (Bouvier et Guyomard, 1997). Une plaque avant avec insert et réglage de l'entrefer est montée en sortie du fourreau, d'une longueur totale de 1.25 m. La machine est découpée en deux parties :

- **La partie bi-vis**, équipée de deux vis co-rotatives et co-pénétrantes.
- **La partie double mono-vis**, constituée de deux vis mono-vis co-rotatives.

Le fourreau est divisé en 7 modules de 200 mm de long. L'arrangement de vis est conçu pour assurer les fonctions suivantes :

- **Module A1** : introduction-transport de la matière, 2 éléments de convoyage.
- **Module A2** : premier malaxage-cuisson, 3 éléments de convoyage permettant de réaliser une cuisson de la matière à une température comprise entre 90 et 150°C.
- **Module A3** : pressage-filtration, 2 éléments de convoyage permettant de réaliser un pressage de la matière pour récupérer une partie du liquide qu'elle contient.
- **Module A4** : compression et cisaillement, un élément de convoyage et de contre-filet.
- **Module A5** : second malaxage-cuisson, 2 éléments de convoyage et un contre-filet permettant de réaliser une cuisson de la matière à une température comprise entre 90 et 150°C.
- **Module B1-B2** : pressage-filtration, 4 éléments pour récupérer le liquide de la matière sortant de la première partie de l'extrudeur.
- **Module C** : compression-extrusion du résidu sec de la matière, une filière.



**FIGURE I.20.** Extrudeur bi-vis équipé d'une partie de pressage mono-vis pour la trituration, la cuisson et le pressage de graines oléagineuses (Bouvier et Guyomard, 1997)

L'étude de l'influence des principaux facteurs sur cette nouvelle machine (Tableau I.22) associant deux zones de filtration successives a permis d'atteindre, dans le cas du colza, des rendements d'extraction de l'ordre de 85%, avec des teneurs en huile résiduelle dans le tourteau de 12%. Ces résultats ont été confirmés récemment dans l'atelier pilote du CETIOM (Evrard, 2000), équipé d'une installation de ce type réalisée par CLEXTRAL, dans le cas du déshuilage de graines de colza non dépelliculées, séchées jusqu'à une teneur en eau de 5%. Les débits de graines traitées sont de 70 à 100 kg/h, avec une vitesse de rotation des vis de 70 à 90 tours/min, et la température en filière varie de 120 à 130°C.

Dans le cas du colza non séché, les meilleurs rendements de déshuilage sont de 75%, correspondant à une teneur en huile résiduelle dans le tourteau de 15%. En l'absence de second pressage mono-vis, les meilleurs rendements en huile atteints sont de l'ordre de 60%, pour une teneur en huile résiduelle dans le tourteau proche de 30%, ce qui montre la forte contribution de la zone de pressage bi-vis.



**TABLEAU I.22.** Influence des facteurs sur la mise en œuvre d'un extrudeur CLEXTRAL BC 45 équipé d'une zone de pressage mono-vis pour l'expression de graines de colza

Paramètres étudiés	Influence globale	Conséquences et orientations
<b>Configuration de la machine :</b> <ul style="list-style-type: none"> <li>• Zone de trituration bi-vis</li> <li>• Zone de filtration bi-vis</li> <li>• Zone de transport et de trituration bi-vis en amont de la zone mono-vis</li> <li>• Zone de filtration mono-vis</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>→ Détermine le degré de transformation de la matière</li> <li>→ Permet une première évacuation de l'huile</li> <li>→ Poursuit le travail de la matière et permet l'alimentation de la zone mono-vis</li> <li>→ Augmentation progressive de la pression au sein de la zone mono-vis</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>→ Conditionne le comportement de la matière lors du pressage et de la filtration dans les 2 zones</li> <li>→ Pressage en zone mono-vis ultérieure plus poussée</li> <li>→ Conditionne le pressage dans la zone mono-vis</li> <li>→ Déshuilage progressif de la matière</li> <li>→ rendement d'extraction élevé</li> </ul>
<b>Configuration des vis et des filtres :</b> <ul style="list-style-type: none"> <li>• En amont de la filtration bi-vis : <ul style="list-style-type: none"> <li>- présence d'éléments monolobes</li> <li>- présence d'un contre-filet</li> </ul> </li> <li>• Zone de filtration mono-vis : diminution du diamètre des trous</li> <li>• En amont de la zone de filtration mono-vis : présence d'éléments triturants</li> <li>• Zone mono-vis : augmentation du pas de vis</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>→ Broyage de la matière avant le pressage</li> <li>→ Poursuit la trituration et simule une zone d'entrefer</li> <li>→ Evite le passage de fines particules par le filtre</li> <li>→ Préparation de la matière au pressage (broyage)</li> <li>→ Augmente le taux de remplissage des vis et le temps de pressage</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>→ Agit sur la phase de pressage</li> <li>→ Zone à allonger pour augmenter le pressage</li> <li>→ Diminue le taux de matière sèche dans l'huile</li> <li>→ Conditionne le pressage en zone mono-vis</li> <li>→ Pas d'influence sur le rendement mais permet d'augmenter la capacité de production de la machine</li> </ul>
<b>Caractéristiques géométriques de la filière</b>	→ Détermine la pression au sein de l'entrefer	→ Peu d'influence sur le rendement (2 étapes de déshuilage antérieures)
<b>Débit d'alimentation et vitesse de rotation des vis</b>	→ Détermine le taux de remplissage des vis et le temps de pressage de la matière	→ Diminue la vitesse de rotation des vis à débit constant ou diminue la vitesse de rotation des vis et le débit à taux de remplissage des vis constant

Pour le tournesol, les rendements revendiqués sont de 85 à 90%, pour un débit de 70 kg/h et une vitesse de vis de 40 rpm, dans la configuration bi-vis + mono-vis.

Dans le cadre de l'étude de la transformation des triglycérides des graines de tournesol oléique en ester lubrifiants et adjuvants, Lacaze-Dufaure (1998) a étudié la configuration et le profil de vis d'un extrudeur bi-vis de type CLEXTRAL BC 21 pour l'expression de l'huile. La configuration choisie était la suivante (Figure I.21) :

- fourreau de 7 modules de 10 cm de longueur (longueur totale : 70 cm),
- introduction des graines entières dans le premier module par gravité, le débit étant contrôlé par un doseur pondéral à vis,
- module filtrant en 6<sup>ème</sup> position; les filtres sont constitués de 4 coquilles demi-sphériques percées par des orifices de 1 mm de diamètre,
- sortie libre au 7<sup>ème</sup> fourreau (pas de plaque avant),
- thermorégulation des modules n° 2, 3, 4, 5 et 7.

Module	1	2	3	4	5	6	7	
Caractéristiques	Introduction des graines	Thermo régulé	Thermo régulé	Thermo régulé	Thermo régulé	Filtre	Thermo régulé	Sortie libre

**FIGURE I.21.** Configuration de la machine bi-vis type CLEXTRAL BC 21 pour le pressage de graines de tournesol oléique

Quatre profils de vis ont ainsi été testés :

Profil 1	1	2		3		4		5		6		7	
	T2	C2		C2	BB	C2	BB	C2	C2	C2	CF	C2	C2
	50	33		25	45	16	45	33	25	16	-25	25	33

Profil 2	1	2		3			4		5		6		7		
	T2	C2	BB	C2	C2	C2	BB	C2	C2	DM	C2	C2	CF	C2	C2
	50	33	45	33	25	16	45	25	16	45	25	16	-25	25	33

Profil 3	1	2		3		4		5		6		7	
	T2	C2		C2	BB	C2	BB	C2	C2	C2	CF	C2	C2
	50	33		25	45	16	45	33	25	16	-16	16	33

Profil 4	1	2		3			4		5		6		7		
	T2	C2	BB	C2	C2	C2	BB	C2	C2	DM	C2	C2	CF	C2	C2
	50	33	45	33	25	16	45	25	16	45	25	16	-16	25	33

Les résultats obtenus ont montré que l'augmentation du rendement en huile séparée est observée avec l'augmentation de la longueur de contre-filets et la diminution de son pas, et avec le montage de disques malaxeurs monolobes au niveau du module 5, en amont du module filtration et en aval de deux séquences de disques malaxeurs bilobes montés avec un angle de +45°.

L'exploration du domaine expérimental de variation des principaux facteurs pour la bi-vis CLEXTRAL BC 21, puis la bi-vis CLEXTRAL BC 45 équipée de profils de vis similaires a permis de montrer (Lacaze-Dufaure *et al.*, 1999a) :

- les limites de passage des graines permettant une filtration efficace de l'huile, en fonction du couple vitesse de rotation des vis-débit de graine,
- l'effet favorable au rendement en huile séparée d'une diminution de la vitesse de rotation des vis et d'une augmentation de la température,
- l'effet favorable d'une diminution de la teneur en eau des graines sur le rendement en huile séparée, limité cependant par l'entraînement d'une plus grande proportion de fines particules à travers le filtre avec l'huile.

Dans les meilleures conditions opératoires mises en oeuvre (débit de graine 22 kg/h, vitesse de rotation des vis 150 tr/min, température 120°C, teneur en matière sèche des graines 95%), un rendement en huile séparée voisin de 80% est atteint, avec une quantité de particules solides entraînées dans le filtrat de 14%, et une teneur en huile résiduelle dans le tourteau extrudé de 15%. L'huile obtenue est de bonne qualité avec une teneur en phosphore limitée à 100 mg/kg et un indice d'acide inférieur à 2 mg de KOH/g d'huile.

Poursuivant la démarche vers la transformation des triglycérides par transestérification par un alcool, l'extraction des triglycérides de la graine de tournesol par le 2-éthyl hexanol a été étudiée en extrudeur bi-vis CLEXTRAL BC 21 (Lacaze-Dufaure *et al.*, 1999b).

L'injection de l'alcool dans le fourreau de la bi-vis équipé du même profil de vis que pour le pressage des graines, dans un ratio alcool/graines de 1.3 (soit deux fois la stoechiométrie en alcool par rapport aux triglycérides), en présence d'acide phosphorique (ratio massique  $H_3PO_4$ /graines : 0.24), permet d'atteindre un rendement en triglycérides extraits de 90%, à 100°C, pour un débit de graine de 8 kg/h et une vitesse de rotation des vis de 125 tr/min. Le mélange huile-2-éthyl hexanol-acide phosphorique ainsi séparé permet alors d'envisager la transestérification des triglycérides par le 2-éthyl hexanol directement dans ce milieu.

### I.3.2. Séparation membranaire

#### I.3.2.1. Introduction

Les procédés à membrane sont de plus en plus appliqués dans l'industrie chimique et l'agro-industrie, à la fois pour leurs capacités de concentration de phases liquides, voire gazeuses, et de séparation de solutés (Baker, 2004).

La membrane est une interface mince qui contrôle le transport du solvant et des solutés. La différence de vitesse de transport entre chaque molécule est à l'origine de la sélectivité des membranes. Les facteurs intervenant dans la sélectivité d'une membrane sont principalement la taille des pores, l'intensité des interactions membrane/solvant-soluté et la force motrice utilisée.

Les techniques de séparation membranaire sont classées en trois groupes, suivant la force motrice appliquée pour le transfert de matière (Mulder, 1991) :

- la filtration sous gradient de pression,
- la filtration sous gradient de concentration,
- la filtration sous gradient de potentiel électrique.

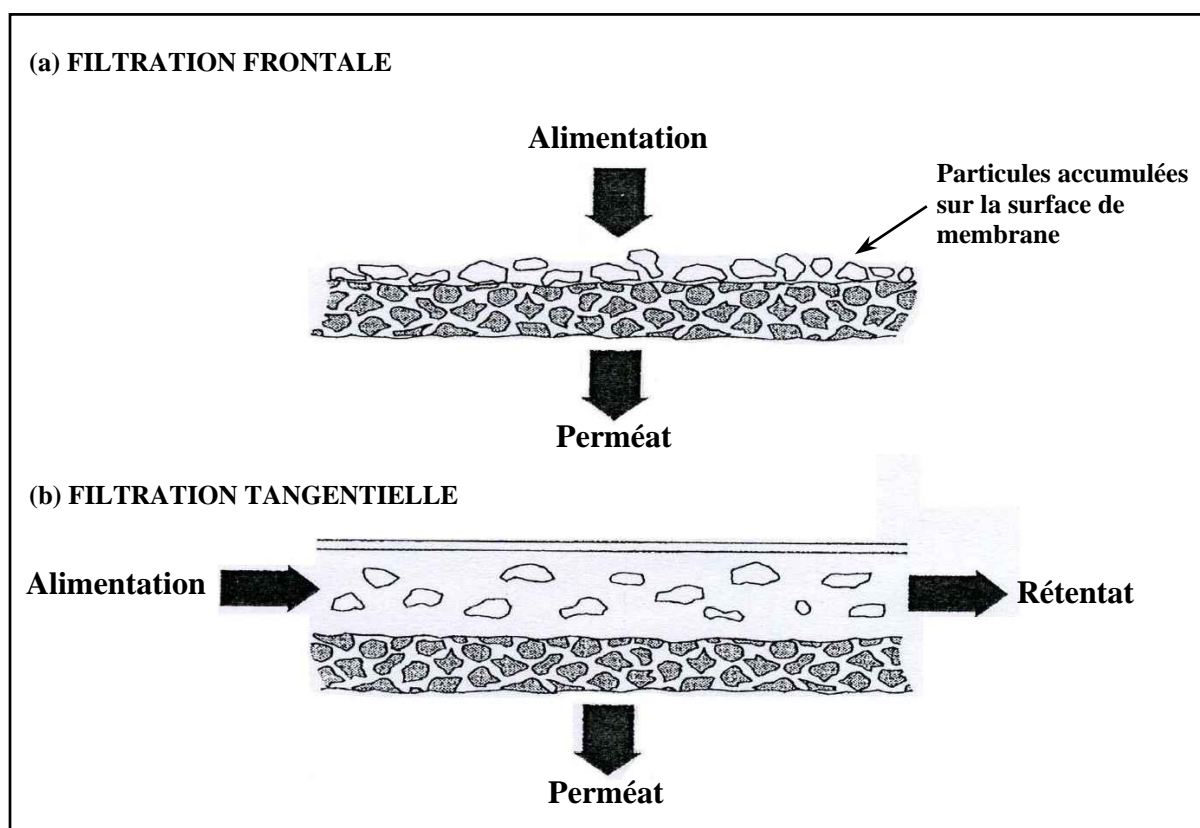
Mais les techniques sont également classées selon la taille des pores des membranes. Les principaux types de procédés à membranes et leurs domaines d'application sont présentés dans le tableau I.23.

**TABLEAU I.23.** Classification des techniques de séparation membranaire selon la taille des pores de la membrane et les composants séparés

Technique de séparation	Diamètre moyen de pore	Force motrice	Exemples de constituants séparés
Microfiltration	10 – 0.1 $\mu\text{m}$	gradient de pression	Petites particules, colloïdes, bactérie
Ultrafiltration	0.1 $\mu\text{m}$ – 5 nm	gradient de pression	Macromolécules, émulsion
Nanofiltration	1 – 5 nm	gradient de pression	Molécule de faible poids moléculaire (sucres, sels)
Osmose inverse	< 1 nm	gradient de pression	Sels
Electrodialyse	< 5 nm	gradient de potentiel électrique	Molécules organiques
Electrofiltration	10 $\mu\text{m}$ – 5 nm	gradient de potentiel électrique	Petites particules, colloïdes, bactérie, macromolécules, émulsion
Dialyse	< 5 nm	gradient de concentration	Métabolites, sels minéraux
Perméation de gaz	Molécules de gaz	gradient de pression partielle des molécules	Mélange de gaz

Ainsi, l'ultrafiltration est très utilisée dans l'industrie laitière où elle permet la standardisation des teneurs en protéines du lait pour la fabrication de fromage ou pour la consommation. De plus, l'ultrafiltration permet la concentration du lait pour la préparation des préfromages (concentration totale), et est utilisée dans le process de fabrication du Cheddar (concentration intermédiaire) (Maubois, 1993). L'ultrafiltration est aussi mise en œuvre pour la purification et la concentration de solutions impures de métaux, en combinaison avec l'adsorption ou la complexation (Lo *et al.*, 1994), et pour le traitement d'huiles utilisées comme agents de lubrification. Enfin la technique d'ultrafiltration peut aussi être introduite dans les procédés de concentration ou de récupération des produits issus des opérations de fermentation utilisées dans la production d'enzyme, de virus ou la culture cellulaire.

De façon générale, la filtration sous pression peut être envisagée selon deux modes de fonctionnement (Figure I.22) :



**FIGURE I.22.** Représentation schématique de la filtration frontale et de la filtration tangentielle (Baker, 2004)

- La filtration frontale (*dead-end filtration*), où la suspension d'alimentation arrive perpendiculairement à la membrane. Cette technique est très simple et souvent utilisée pour les applications à l'échelle laboratoire (Belfort *et al.*, 1994). La filtration frontale engendre la formation d'un dépôt qui augmente avec le temps, c'est à dire, avec le volume filtré. Ce dépôt entraîne une diminution rapide du flux de perméat, ce qui implique que cette opération est discontinue. La filtration frontale sur membrane est principalement utilisée dans le domaine du traitement d'eaux.
- La filtration tangentielle (*cross-flow filtration*), où la solution à filtrer est amenée d'une manière tangentielle à la membrane. Le flux d'alimentation tangentiel entraîne par cisaillement les particules déposées sur le filtre avec le flux de rétentat, ce qui évite la formation d'un dépôt important. Le flux de perméat n'est plus limité par la résistance du dépôt, et la filtration sur la membrane devient un procédé continu. La filtration tangentielle est donc beaucoup utilisée pour les applications industrielles.

#### I.3.2.2. Différents types de membrane

Les membranes utilisées lors de la filtration sous pression ont des compositions et des structures très différentes. Les membranes peuvent être homogènes en structure (isotrope) ou constituées de couches ayant des propriétés différentes (anisotrope) (Figure I.23). Les membranes peuvent être poreuses ou non poreuses, composées de polymères organiques, inorganiques, ou du mélange des deux.

- **Les membranes isotropes**

Les membranes microporeuses fonctionnent comme un filtre conventionnel avec des pores interconnectés dont le diamètre est compris entre 0.01 et 10  $\mu\text{m}$ . La couche formée apporte à la fois la sélectivité et la résistance mécanique. Ce type de membrane a tendance à se colmater facilement, et est donc peu utilisé.

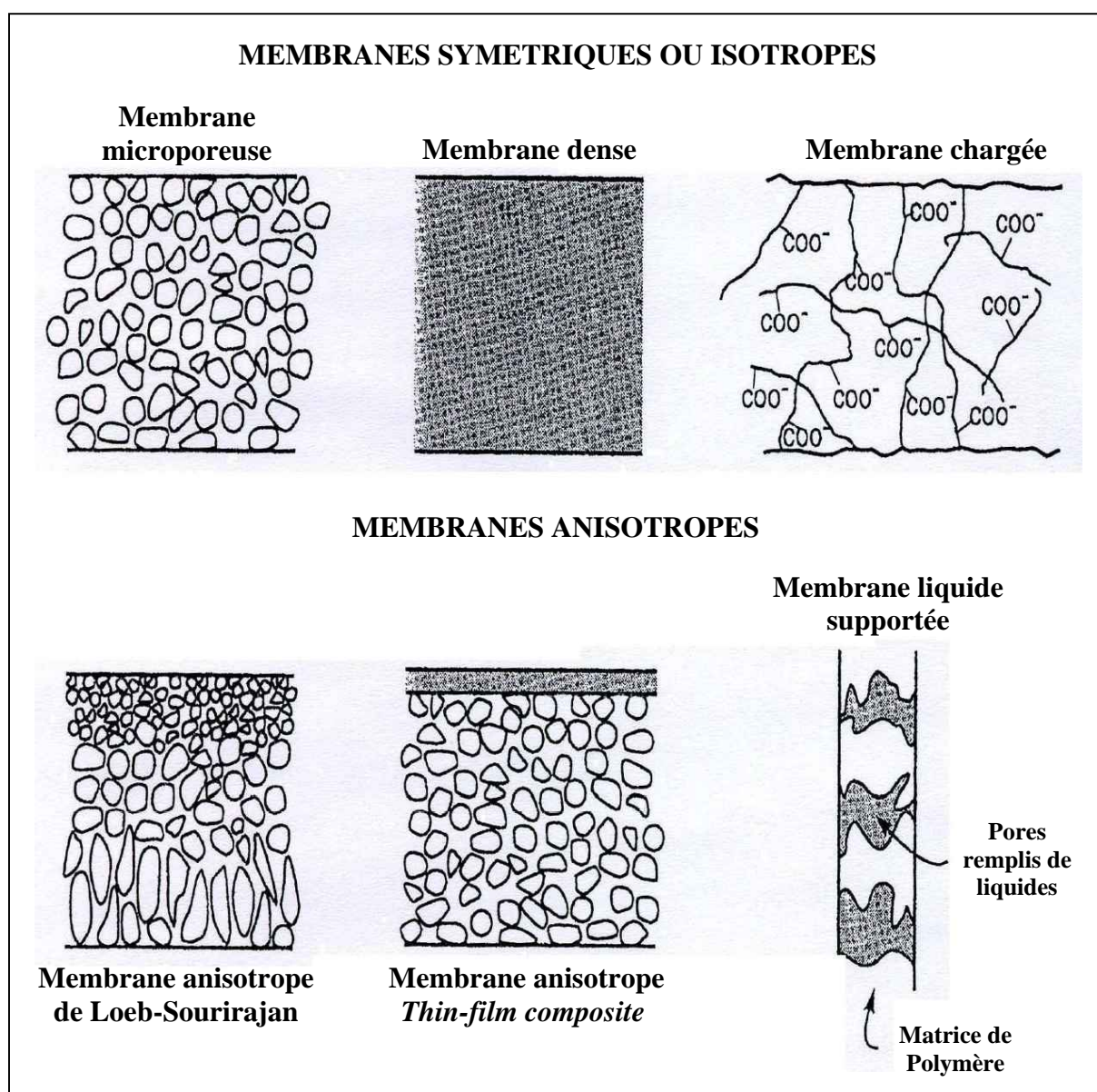
Les membranes isotropes les plus utilisées sont les membranes denses, qui ne contiennent pas de pores.

- **Les membranes anisotropes**

Afin de diminuer le colmatage des membranes, Sourirajan et Loeb ont développé des membranes dont la taille des pores augmentait progressivement selon l'axe transversal. Ainsi lorsque les molécules traversent la couche filtrante, elles ne peuvent plus rester bloquées dans

un pore. Ces membranes, dont la composition est constante, ont tendance à s'écraser avec la pression, ce qui modifie nettement la sélectivité.

Aujourd'hui, les membranes anisotropes sont constituées de plusieurs couches, généralement deux ou trois, qui ont des propriétés et des rôles différents. En surface, la couche filtrante apporte les propriétés de sélectivité de la membrane. C'est une couche très fine (*thin film membrane*) afin de limiter la perte de charge et le colmatage lors de la filtration. En dessous, une ou deux autres couches macroporeuses apportent la résistance mécanique à la membrane. Ces membranes poreuses présentent une perméabilité qui explique leurs nombreuses applications industrielles.



**FIGURE I.23.** Schéma des principaux types de structure membranaire (Baker 2004)

Les premières membranes organiques ont été réalisées en acétate de cellulose avec une structure anisotrope. La structure et la sélectivité de ces membranes évoluaient dans le temps, ce qui a conduit à envisager de nouveau procédé de fabrication avec d'autres polymères. Actuellement les principaux polymères utilisés sont des dérivés de la cellulose (acétate et nitrate), le polysulfone, le poly(éther)sulfone, le polyamide et le polyvinylidènefluorure (PVDF). Ces membranes présentent souvent des problèmes de résistance chimique, qui explique l'utilisation de membrane inorganique.

- **Les membranes inorganiques**

Les membranes inorganiques sont constituées soit d'oxyde de titane, soit d'oxyde d'aluminium ou de carbone. Ces membranes ont des propriétés de résistance thermique et chimique qui les rendent très intéressantes.

En général, les membranes hydrophiles sont plus résistantes que celles hydrophobes. En effet, dans la fabrication des membranes d'ultrafiltration hydrophobes, les polymères hydrophobes sont souvent combinés avec des polymères hydrophiles. Par ailleurs, pour réduire l'adhésion des molécules à la membrane et donc pour maintenir le flux et empêcher le colmatage de membrane, la charge à la surface de la membrane est également importante. Ces caractères de membrane chargée et hydrophile peuvent résulter de la structure chimique du matériau de la membrane ou du matériau appliqué à la surface de la membrane par traitement de surface.

#### I.3.2.3. Caractérisation des membranes et de la filtration membranaire

Les performances de filtration sont généralement caractérisées par deux réponses : le flux de perméat et le taux de rétention.

- Le flux de perméat  $J$  permet de quantifier le volume qui peut être filtré, et il est calculé à partir de l'équation suivante :

$$J = \frac{\Delta P}{\mu R} \quad (\text{Equation de Darcy})$$

avec  $\Delta P$  le gradient de pression,  $\mu$  la viscosité de la solution, et  $R$  la résistance.

- Le taux de rétention  $T_R$  permet de quantifier l'efficacité de la membrane pour une molécule donnée, et il est calculé à partir de l'équation suivante :

$$T_R = \left( 1 - \frac{C_P}{C_A} \right) \times 100$$



avec  $C_P$  la concentration en soluté dans le perméat et  $C_A$  la concentration en soluté dans la solution d'alimentation.

Le seuil de coupure d'une membrane correspond à la masse moléculaire au delà de laquelle les espèces chimiques sont arrêtées à plus de 90%. Il est déterminé avec des solutions étalons, et il est exprimé en Dalton (g/mol). La valeur obtenue n'est correcte que si le taux de rejet de la molécule est déterminé en tenant compte de la concentration réelle à la paroi. Ce seuil varie avec les conditions d'utilisation et avec la forme et la charge du soluté étalon. Pour une même membrane, le taux de rétention des molécules linéaires et solubles dans l'eau, comme par exemple les polydextranes, le poly(éthylène glycol) ou le poly(vinyl pyrrolidone), est plus faible que celui obtenu pour des protéines de même poids moléculaire (Baker, 2004). Ce phénomène montre clairement que les molécules linéaires sont capables de passer à travers la membrane, alors que des molécules globulaires comme certaines protéines ne peuvent pas se déformer pour passer à travers la membrane, et donc sont retenues. Le pH de la solution d'alimentation est également facteur important, qui affecte la perméation du soluté à travers les membranes d'ultrafiltration, surtout dans le cas de solution de polyélectrolytes. Ainsi, pour une même membrane, l'acide de polyacrylique est bien retenu par la membrane lorsque la force ionique du milieu augmente (pH supérieur à 5). Ces problèmes de définition du seuil de coupure sont fréquents car aucune méthode standard n'a pas encore été adoptée par l'industrie de fabrication des membranes. Mais en général ce sont des solutions de dextrane et de poly(éthylène glycol) qui sont utilisées (Kim *et al.*, 1994; Sabde *et al.*, 1997; Singh *et al.*, 1998; Chaturvedi *et al.*, 2001).

#### I.3.2.4. Module de filtration

Le rôle principal d'un module de filtration membranaire est :

- de permettre une circulation étanche de l'alimentation, du perméat et du rétentat,
- de minimiser les pertes de charges lors de la circulation des fluides,
- de maximiser le rapport surface filtrante/volume occupé,
- d'éviter les zones mortes et de faciliter le nettoyage (Wankat, 1990; Belfort *et al.*, 1994).

Les considérations économiques pour le choix du module sont aussi très importantes, car il faut que le coût de fabrication ne soit pas élevé et que le système reste efficace (Baker, 2004).

Différents types de modules ont été développés : module plan (*plate and frame*), module spirale, module tubulaire, module à fibres creuses, module capillaire (Belfort *et al.*, 1994), et

module *vibrating and rotating* (Baker, 2004). Leur conception est adaptée aux différents types de membranes et même à l'effluent à traiter, mais aussi pour permettre une circulation du fluide maximum sans dénaturer le produit (Tableau I.24).

**TABLEAU I.24.** Caractéristique des modules de membrane (Belfort *et al.*, 1994)

Caractéristique désirée	Fibre creuse	Spirale	Plan	Tubulaire	Capillaire
Surface de membrane	très grande	moyenne	moyenne	très petite	moyenne
Cisaillement	très faible	moyen	moyen	très fort	moyen
Dimensionnement	facile	facile	assez difficile	difficile	difficile
Flux de perméation	faible	faible	élevé	élevé	élevé
Tendance au colmatage	très forte	forte	moyenne	très faible	faible

- **Le module plan et cassette**

Les modules plans sont basés sur le principe des filtres presses. Des feuilles de membranes sont empilées dans le module et serrées entre deux blocs support. Dans le cas des membranes cassettes, les feuilles de membranes sont encollées sur le côté afin d'assurer l'étanchéité latérale. L'empilement des membranes crée une superposition de canaux d'alimentation et de perméat, dont la hauteur est très faible (1 mm) afin de limiter le volume occupé par unité de surface filtrante. La circulation des fluides dans ces canaux est donc difficile, et la perte de charge élevée. Un grillage, appelé espaceur (*spacer*), est introduit dans chaque canal afin de créer des tourbillons, qui ne sont pas liés à un écoulement turbulent. Ces modules sont principalement utilisés pour le traitement de molécules sensibles au cisaillement, comme par exemple les solutions contenant des cellules animales. Comme le canal d'alimentation est très sensible à l'encrassement, il n'est pas possible de filtrer directement des suspensions contenant des molécules trop grosses. Le faible rapport surface filtrante/volume occupé ne permet l'utilisation de grande surface filtrante. Ces modules sont donc principalement réservés à des applications de l'industrie pharmaceutique.

- **Le module spirale**

Une ou plusieurs feuilles membranaires sont enroulées plusieurs fois autour d'un tube poreux (axe). Cette conception est une bonne solution pour traiter des membranes efficaces à faible débit, dont il est nécessaire d'augmenter la surface filtrante, sans trop augmenter le

volume de l'installation. L'alimentation se fait dans le sens de cet axe ou perpendiculairement. Le rétentat sort de l'autre côté alors que le perméat est collecté dans l'axe. Les membranes sont souvent insérées dans un carter en PVC afin de limiter le coût de fabrication, car ces membranes présentent souvent de faibles résistances chimiques et thermiques. Comme dans les cas des modules plans, l'empilement réduit la dimension des canaux, ce qui nécessite l'introduction d'espaceur. Ce système est principalement utilisé en osmose inverse, mais aussi en nanofiltration et ultrafiltration.

- **Le module tubulaire**

Les membranes ont la forme de tubes percés d'un ou plusieurs canaux pour faire circuler le fluide à filtrer. Le rétentat sort à l'autre extrémité du tube alors que le perméat traverse la membrane et sort latéralement. Dans certains systèmes, un grand nombre de tubes sont combinés en série. Le perméat sort de chaque tube, puis il est rassemblé dans un collecteur. Les membranes sont introduites dans un carter, généralement en inox, qui permet la mise sous pression et la séparation de l'alimentation, du perméat et du rétentat.

La taille des canaux, comprise entre 0.5 mm et 3 cm, permet la filtration de solution contenant des particules sans prétraitement. De plus le fluide peut circuler à grande vitesse, ce qui permet d'augmenter le cisaillement, et donc améliore les performances. Comme ce type d'installation supporte également le rétrolavage, et la stérilisation dans le cas des membranes céramiques, il est très utilisé dans l'industrie alimentaire.

- **Le module à fibres creuses**

Les membranes fibres creuses sont des tubes de diamètre compris entre 0.5 et 2 mm en polymère organique. Ces membranes sont regroupées en très grand nombre dans un carter en PVC, ce qui explique le faible coût de fabrication et l'obtention de surface filtrante élevée. La couche filtrante peut être placée à l'intérieur de la fibre, la filtration est alors réalisée de l'intérieur vers l'extérieur de la fibre. Parfois la surface filtrante est placée à l'extérieur de la fibre, la filtration est alors menée de l'extérieur vers l'intérieur. Le premier cas est surtout utilisé en ultrafiltration et pervaporation alors que le second est utilisé en osmose inverse.

Les membranes fibres creuses sont peu coûteuses, et peuvent être utilisées avec de très grandes surfaces. La fragilité des matériaux utilisés limite souvent les applications. Les membranes fibres creuses sont très utilisées en ultrafiltration frontale.

Le coût d'un module est très difficile à calculer car il dépend également des membranes utilisées. Ainsi les modules d'osmose inverse sous forme spirale sont très utilisés et moins chers que les modules d'ultrafiltration sous forme spirale. Par ailleurs, toutes les membranes ne sont pas disponibles dans tous les formats. Les membranes planes, fibres creuses et spirales sont généralement des membranes organiques. Les membranes inorganiques sont principalement tubulaires. La sélection d'un type de module dépend de son coût mais également de ses propriétés. Ainsi, il ne faut pas utiliser des modules provoquant une forte perte de charge avec des fluides trop visqueux. Quelques caractéristiques des différents types de module sont présentées dans le tableau I.25.

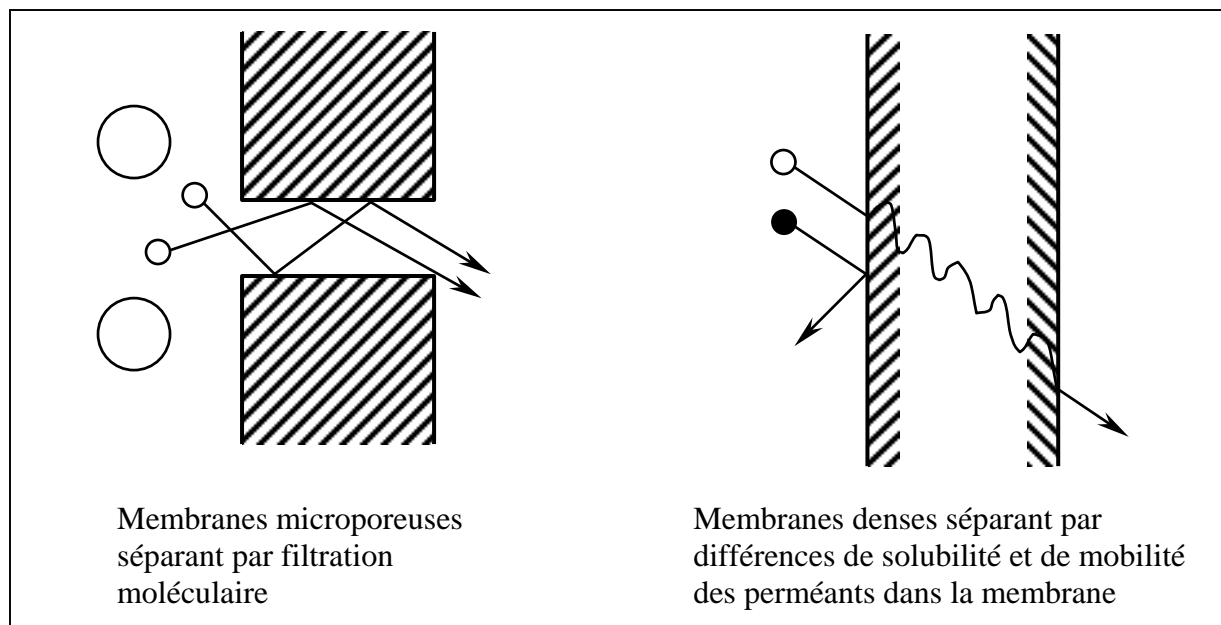
**TABLEAU I.25.** Eléments pour le choix du module de membrane (Baker, 2004)

Paramètres	Fibre creuse	Spirale	Plan	Tubulaire
Coût de fabrication (US\$/m <sup>2</sup> )	5 - 20	5 - 100	50 - 200	50 - 200
Contrôle à polarisation de concentration et colmatage	faible	modéré	bon	excellent
Perte de charge côté perméat	grande	modérée	faible	faible
Adaptation à haute pression	oui	oui	oui	limitée
Adaptation à différents types de matériau de membrane	limitée	limitée	non limitée	non limitée

#### I.3.2.5. Principe de fonctionnement et limitations des techniques membranaires

##### I.3.2.5-1. Mécanismes de transfert

La propriété la plus importante d'une membrane est sa capacité à contrôler le flux de perméation des différentes molécules. La figure I.24 présente deux modèles utilisés pour expliquer le mécanisme de perméation : le modèle de solution-diffusion et le modèle de *pore-flow*.



**FIGURE I.24.** Transport moléculaire à travers la membrane par mécanismes de *pore-flow* ou de solution-diffusion (Baker, 2004)

- **La convection dans les membranes (mécanismes de *pore-flow*)**

La convection est le déplacement d'ensemble du solvant et des solutés en même temps sous l'effet du gradient de pression. La solution passe directement dans le pore sous l'effet du gradient de pression. La séparation est alors réalisée par effet tamis, c'est à dire que les molécules dont la taille est supérieure à celle du pore sont retenue à la surface de la membrane tandis que les autres pénètrent librement dans la membrane. La concentration en soluté non retenu dans le pore est la même que celle dans l'alimentation.

Le flux de perméat  $J$  peut être calculé à partir de l'équation suivante (Baker, 2004) :

$J = \kappa_i \frac{dp}{dx}$  (Loi de Darcy), où  $\kappa$  est le coefficient de transfert,  $c_i$  est la concentration du composé  $i$ , et  $dp/dx$  est le gradient de pression.

Le transfert convectif a lieu normalement dans les membranes poreuses, donc en ultrafiltration et microfiltration.

- **La diffusion dans les membranes (mécanisme de solution-diffusion)**

La diffusion est le déplacement des composés de part et d'autre du système sous l'effet du gradient de concentration. Ce transfert se fait en deux temps: dissolution dans la membrane de manière séparée pour chaque composé de la solution; puis diffusion suivant le gradient de concentration de chaque constituant. La séparation est réalisée par l'action des différences de

solubilité des constituants dans la membrane et de mobilité des constituants diffusés à travers la membrane.

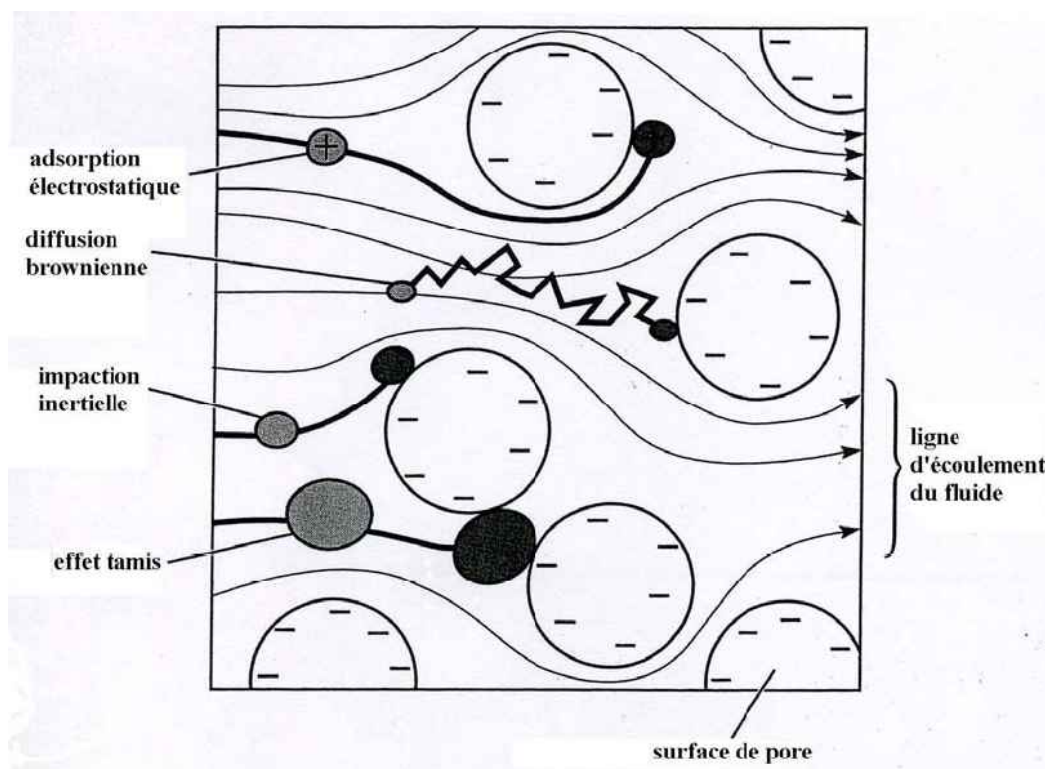
Le flux de perméat  $J$  peut être calculé à partir de l'équation suivante (Baker, 2004) :

$J = -D_i \frac{dc_i}{dx}$  (Loi de Fick), où  $D_i$  et  $dc_i/dx$  sont le coefficient de diffusion et le gradient de concentration du composé  $i$ .

La diffusion est un processus très lent. Dans les membranes poreuses (en ultrafiltration et microfiltration), la diffusion est complètement négligeable, car ce mode de transport est beaucoup plus faible que la convection. En revanche, en osmose inverse, où les membranes sont très denses, le transfert diffusif est majoritaire pour le solvant. Mais dans le cas des solutés, comme la perméabilité diffusive est faible, la convection ne doit pas être négligée.

#### I.3.2.5-2. Mécanismes de rétention

Le taux de rétention traduit les mécanismes qui se déroulent à l'échelle d'un pore. Ces mécanismes peuvent être classés en effet tamis, adsorption électrostatique, diffusion brownienne et impaction inertielle (Figure I.24) (Baker, 2004).



**FIGURE I.24.** Mécanisme de rétention des particules dans la filtration de liquide (Baker, 2004)

- **L'effet tamis**

Lorsque la sélectivité est assurée par une membrane poreuse qui joue le rôle de tamis, la taille des pores de la membrane est inférieure à celle des particules à filtrer. La membrane est balayée tangentiellement par le liquide contenant les constituants à séparer. Sous l'action d'une différence de pression appliquée de part et d'autre de la membrane, le solvant s'écoule au travers de celle-ci, formant le perméat ou filtrat, et les macromolécules sont entraînées par la convection vers l'interface membrane-solution où elles sont retenues (rétentat ou concentrat).

Par ailleurs, des particules plus petites que le diamètre des pores de la membrane peuvent être capturées par adsorption sous l'action des mécanismes d'adsorption électrostatique, de diffusion brownienne et d'impaction inertielle.

- **L'adsorption électrostatique**

Lorsque des interactions électrostatiques peuvent intervenir entre le soluté et la membrane, elles conduisent à l'adsorption des molécules par simple contact de la solution. La surface chargée de la membrane permet de capturer les particules chargées. C'est par exemple le cas des colloïdes chargés négativement avec une membrane dont la surface est chargée positivement.

- **La diffusion brownienne**

Les petites particules sont facilement transportées par les mouvements du liquide. Comme les particules sont petites, elles sont soumises aux mouvements browniens et suivent des trajectoires qui les portent périodiquement en contact avec la surface des pores, et peuvent donc être capturées par adsorption de surface.

- **L'impaction inertielle**

Le liquide contenant des particules relativement larges ne peut pas s'écouler selon la ligne de l'écoulement de fluide à travers les pores tortueux de la membrane. En conséquence, les particules peuvent être capturées car elles heurtent la surface des pores de la membrane. Ce mécanisme de rétention est plus fréquent pour les particules de diamètre élevé. Mais la rétention des petites particules peut aussi être favorisée par la grande tortuosité des pores.

### I.3.2.5-3. Polarisation de concentration et colmatage de membrane

Le phénomène principal qui limite la performance des modules de filtration est la polarisation de concentration, qui provoque le colmatage des membranes à cause du dépôt des molécules retenues à la surface de la membrane.

Lors de la filtration, le solvant et les molécules sont apportés à la surface de la membrane sous l'effet de la pression. Le solvant passe à travers la membrane, alors que les molécules s'accumulent à sa surface. La concentration au voisinage de la membrane devient donc supérieure à celle de la solution d'alimentation : il s'agit de la polarisation de concentration. Ce gradient de concentration crée un flux diffusif de soluté dans le sens opposé à la filtration.

Si la concentration au niveau de la membrane est très élevée, les molécules peuvent interagir pour former un gel : il s'agit de la polarisation de gel. Ce gel forme alors une barrière secondaire qui affecte considérablement le transfert de matière à la membrane, et donc réduit le flux. Ce type de colmatage est réversible et disparaît par simple rinçage à l'eau. Mais avec le temps, le flux continue à diminuer à cause de la consolidation du gel à la surface de la membrane : il s'agit du colmatage de membrane. Plusieurs méthodes peuvent être employées pour minimiser cet effet: nettoyage régulier de la membrane, modification du régime d'écoulement, instauration de tourbillons par *backflushing* (Kuberkar et Davis, 2001) et *backpulsing* (Mores *et al.*, 2000, Sondhi et Bhave, 2001), modification de la surface de la membrane (Huimin Ma *et al.*, 2000; 2001), création de tourbillons par jets intermittents (Arroyo et Fonade, 1993; Maranges et Fonade, 1997), et même création de tourbillons par injection de gaz dans la solution (Cui et Wright, 1994; Cui et Wright, 1996; Cabassud *et al.*, 1997; Mercier *et al.*, 1997; Mercier-Bonin *et al.*, 2000; Cabassud *et al.*, 2001; Mi-Jung Um *et al.*, 2001).

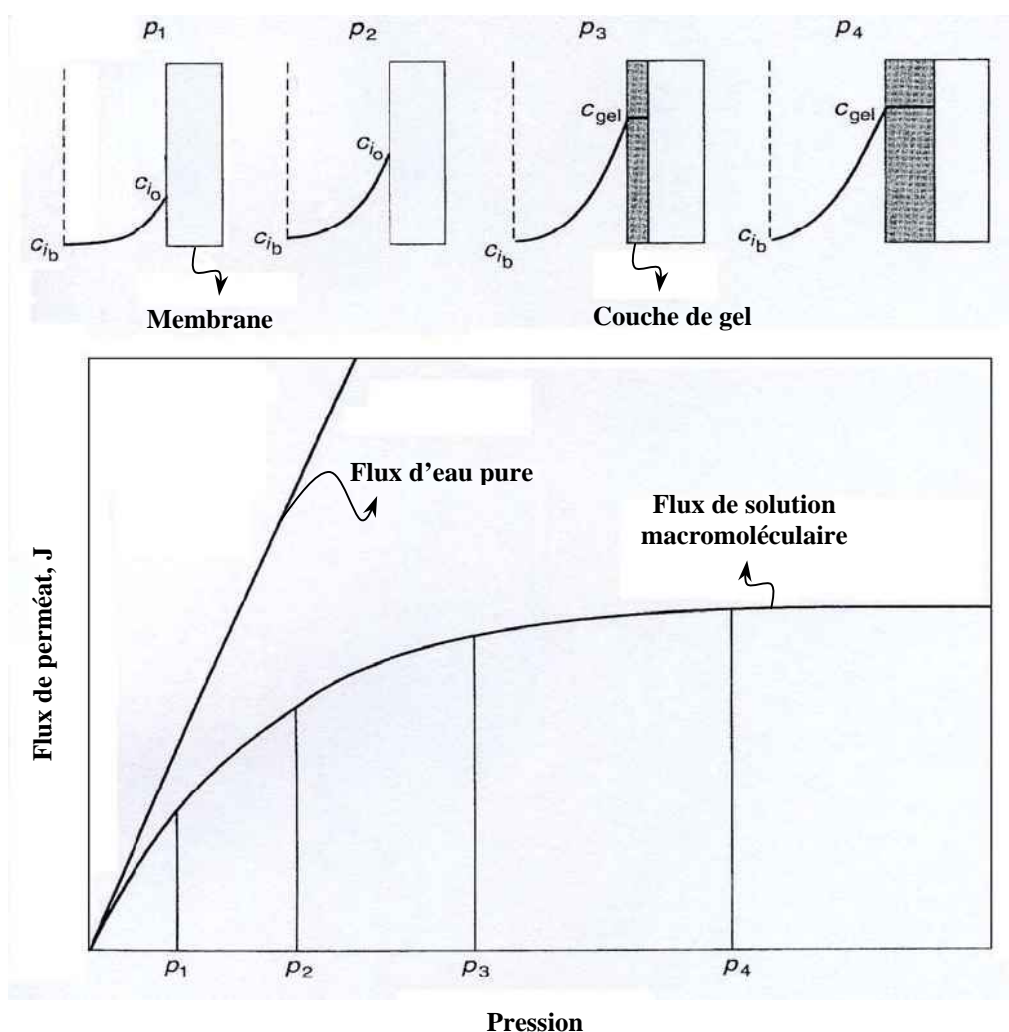
Par ailleurs, le colmatage des membranes peut être provoqué par l'adsorption des molécules à la surface ou en profondeur des pores. La pression transmembranaire appliquée force le passage de molécules qui ont des tailles voisines ou supérieures à celles des pores et qui restent bloquées dans la membrane. L'adsorption superficielle à la surface des pores diminue le nombre de pores accessible, alors que l'adsorption interne diminue le nombre de pores accessible et la taille moyenne des pores. La réversibilité de ce type de colmatage dépend des forces impliquées : plus le colmatage sera fort, plus il sera irréversible. L'élimination de ce type de colmatage n'est possible que par le nettoyage de la membrane.



### I.3.2.6. Influence des conditions hydrodynamiques sur la filtration membranaire

#### I.3.2.6-1. Pression

De façon générale, le flux de perméat du solvant pur augmente de façon linéaire avec la pression appliquée lorsque la membrane ne se déforme pas. Dans le cas de solutions de macromolécules, plus la pression est forte plus le colmatage est prononcé par polarisation de concentration ou colmatage des pores. Ces phénomènes diminuent l'effet de la force motrice du transfert. Le flux a alors tendance à devenir indépendant de la pression (Cheryan, 1986). La figure I.25 présente l'effet de la pression sur le flux de perméat de la membrane d'ultrafiltration. La pression de fonctionnement est légèrement inférieure à la pression limite (Baker, 2004).



**FIGURE I.25.** Effet de la pression sur le flux de perméat de la membrane d'ultrafiltration (Baker, 2004)

#### I.3.2.6-2. Vitesse

Le flux de perméat peut généralement être augmenté avec la vitesse d'écoulement tangentiel. Cette dernière augmente aussi le transfert de masse, car il y a une corrélation entre transfert de masse et convection du fluide. En fait la vitesse a une double influence : elle modifie les caractéristiques hydrodynamiques d'écoulement (force de cisaillement) et les propriétés de la solution à traiter. Lorsque la vitesse d'écoulement tangentiel est élevée, la force de cisaillement du fluide près de la surface de la membrane entraîne les solutés accumulés à la surface de la membrane et donc réduit l'épaisseur de la couche de polarisation (Pritchard *et al.*, 1995).

#### I.3.2.7. Influence des conditions physico-chimiques sur la filtration membranaire

##### I.3.2.7-1. Température

Le flux est directement lié à la viscosité, qui elle même dépend de la température. L'augmentation de la température diminue en général la viscosité du fluide, ce qui augmente la convection et réduit la polarisation de concentration à la surface de la membrane (Pagliero *et al.*, 2001; Subramanian *et al.*, 2001a). Mais la température augmente aussi la diffusivité des molécules, comme par exemple la diffusivité des phospholipides (In-Chul Kim *et al.*, 2002). De plus la température modifie les propriétés de la membrane et la structure des molécules. Ainsi par exemple dans les cas des huiles brutes, à haute température, la sélectivité de la membrane est réduite car les molécules de phospholipides ont tendance à ne pas s'agréger entre elles (Pioch *et al.*, 1998).

##### I.3.2.7-2. Concentration

L'augmentation de la concentration augmente la viscosité du fluide, et diminue donc la turbulence de l'écoulement. La couche de polarisation de concentration augmente à la surface de la membrane, ce qui diminue le flux de perméat (Gill *et al.*, 1988). Mais à certaines concentrations, le flux a tendance à devenir indépendant de la viscosité (Wang, 1988).

##### I.3.2.7-3. Taille des molécules

Plus les particules sont petites plus la résistance spécifique de la couche de polarisation est grande; mais lorsque la taille des particules augmente, le transport en retour par diffusion se fait plus difficilement. Dans le cas des suspensions colloïdales, le flux obtenu est supérieur

à celui attendu. C'est le phénomène appelé *tubular pinch effect*. Le transport en retour est augmenté par la migration radiale, c'est à dire l'éloignement de la paroi (Fane, 1984). Une couche de particules existerait le long de la paroi dans laquelle il y aurait un cisaillement non uniforme.

### **I.3.3. Applications des techniques membranaires pour le traitement d'huiles**

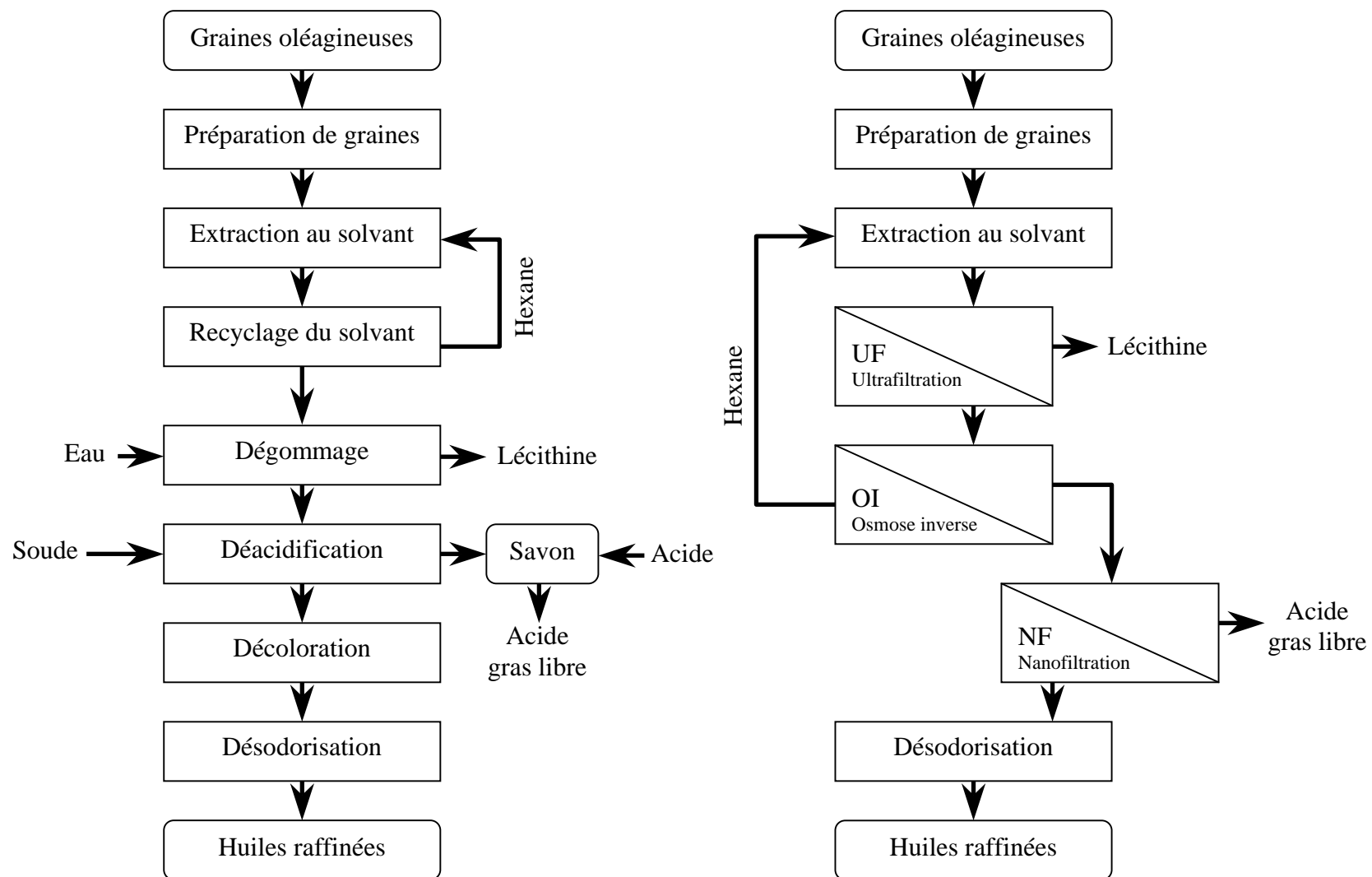
Les applications de la séparation membranaire dans le domaine du traitement des corps gras ont fait l'objet de nombreux travaux, qui ont concerné toutes les phases de l'élaboration des huiles et des graisses, et particulièrement l'étape de raffinage (Snape et Nakajima, 1996). Ce dernier a fait l'objet des travaux les plus complets, aussi bien à l'échelle laboratoire qu'à celle du pilote pré-industriel (Parmentier *et al.*, 2003). La figure I.26 présente la position des applications des techniques membranaires envisagées dans les procédés de production d'huile végétale, par comparaison aux schémas conventionnels.

L'étape de raffinage des huiles brutes la plus étudiée est le dégommage, par ultrafiltration, généralement dans un mélange huile-solvant organique (Iwama, 1987; Lin *et al.*, 1997; Jirjis *et al.*, 2000; Ochoa *et al.*, 2001; Pagliero *et al.*, 2001; In-Chul Kim *et al.*, 2002; Pagliero *et al.*, 2004). Moins d'études ont été réalisées sur le traitement direct de l'huile (Lin *et al.*, 1997; Subramanian et Nakajima, 1997; Subramanian *et al.*, 1998a; Subramanian *et al.*, 1998b; Ong *et al.*, 1999; Alicieo *et al.*, 2002; Koris et Vatai, 2002; Miyagi *et al.*, 2003).

#### I.3.3.1. Filtration en milieu solvant

L'étude du dégommage par ultrafiltration a commencé dans les années 1970, principalement sur le mélange huile/hexane. Le problème de résistance des membranes aux solvants a longtemps limité ce procédé (Ochoa *et al.*, 2001). Le mélange huile/hexane micellaire conduit à un colmatage très important des membranes. Néanmoins, l'optimisation des conditions hydrodynamiques et l'apparition de nouvelles membranes permettent l'obtention de flux beaucoup plus élevés.

Le travail de Iwama (1987) a concerné de la séparation de lécithine de l'huile de soja dans l'hexane, avec des qualités d'huile dégommée satisfaisantes et des lécithines obtenues valorisables. Par ailleurs, Lin *et al.* (1997) ont étudié le dégommage de l'huile de coton dans l'hexane sur membranes DS-7 (1000 Da) et SEPA-AN03 (15 000 Da), et obtenu des qualités d'huile dégommée satisfaisantes. Les flux augmentent avec les élévations de la pression



**FIGURE I.26.** Position des applications des techniques membranaires pour la production d'huile végétale (Cheryan *et al.*, 1994)

transmembranaire, de la température et même de la vitesse d'alimentation. Dans le cas du dégommeage de l'huile de soja sur membranes en polyvinylidènefluorure (PVDF), poly(éther)sulfone (PES) et polysulfone (PS), Ochoa *et al.* (2001) rapportent que les flux diminuent rapidement en fonction du temps, ce qui traduit un important phénomène de colmatage. Toutefois, la qualité de l'huile filtrée reste satisfaite. Pagliero *et al.* (2001; 2004) ont également étudié le raffinage de l'huile de soja sur membranes en polyvinylidènefluorure (PVDF) de 20 kDa et polyimide (PI) de 6 kDa. Les résultats montrent que ces membranes présentent des bonnes sélectivités aux phospholipides (99%) et produisent des réductions partielles de la couleur. Le flux de perméat était compris entre 50 et 90 l/m<sup>2</sup>.h avec la membrane PVDF et entre 30 et 60 l/m<sup>2</sup>.h avec la membrane PI. Néanmoins, les flux diminuent rapidement en fonction du temps, mais augmentent avec les élévations de la pression transmembranaire, de la température et même de la vitesse de fluide.

L'utilisation de solvant permet d'augmenter les performances de filtration mais la fin annoncée des solvants dans l'industrie alimentaire, et l'absence de développement industriel significatif indique que cette voie n'est pas la plus adaptée (Parmentier et Fanni, 1998).

#### I.3.3.2. Filtration en milieu homogène

Les approches "sans solvant" ont permis d'atteindre des qualités d'huile dégommée satisfaisantes. L'ultrafiltration de l'huile de soja brute sur membranes en polysulfone (NTGS-1100) et polyimide (NTGS-2100) montre que ces deux membranes présentent des bonnes sélectivités vis à vis des phospholipides (Subramanian et Nakajima, 1997), des pigments et de certain produit oxydé, ainsi que de bonnes stabilités sur une long durée (Subramanian *et al.*, 1998b). La rétention des phospholipides est supérieure à 99%, alors que la couleur est réduite. Dans le cas de l'huile de tournesol, la performance de filtration de ces deux membranes est moins bonne. Elles ne présentent plus qu'une rétention des phospholipides de 50% pour la membrane polysulfone et 75% pour la membrane polyimide (Subramanian *et al.*, 1998a). En fait, la séparation triglycéride-phospholipides est réalisable en phase homogène. Elle peut s'expliquer par la différence de taille entre les micelles de phospholipides et les triglycérides, mais d'autres hypothèses peuvent être formulées comme la structuration du milieu ou les interactions solutés/membrane (Parmentier et Fanni, 1998; Subramanian *et al.*, 2001b; Pagliero *et al.*, 2004).

Les flux obtenus lors de la filtration de l'huile de soja brute sont très faibles, autour de 0.5 l/m<sup>2</sup>.h. Des valeurs aussi faibles ne sont pas dues uniquement à la viscosité de l'huile, et

indiquent soit un colmatage important de la membrane soit l'existence d'interactions huile/membrane très importantes. Ces hypothèses sont confirmées par les résultats obtenus par Alicieo *et al.* (2002). Lors de l'ultrafiltration d'huile de soja avec des membranes fibres creuses de 100 kDa, les flux de perméat obtenus sont compris entre 2 et 10 l/m<sup>2</sup>.h selon le type de membrane, et peuvent être augmentés par élévations de la pression transmembranaire et de la température. Le taux de rétention des phospholipides est compris entre 70 et 99%. Le seuil de coupure n'est pas le seul facteur déterminant la sélectivité d'une membrane (Parmentier et Fanni, 1998).

Les membranes poly(éther)sulfone (type de ES209, 9000 Da) s'avèrent également favorables pour dégommer, et même décolorer l'huile de palme brute (Ong *et al.*, 1999). La membrane permet une rétention des phospholipides et des carotènes, respectivement supérieure à 96% et à 15%, mais avec un flux de perméat proche de 1 l/m<sup>2</sup>.h avec une pression transmembranaire de 26 bars. Ce résultat serait dû au colmatage et à la formation d'une couche de polarisation de concentration.

Le dégommage de l'huile sur membranes céramiques est aussi efficace que celui sur membranes organiques (De *et al.*, 1998). Dans le cas de dégommage de l'huile de soja brute, les membranes céramiques présentent une sélectivité vis à vis des phospholipides plus élevée que celle des membranes polysulfone, mais le flux de perméat obtenu est plus faible (Alicieo *et al.*, 2002). Une rétention des phospholipides plus élevée peut aussi être obtenue par addition de petites quantités d'eau (5 à 10%) dans l'huile brute (De *et al.*, 1998; Koris et Vatai, 2002).

Dans toutes les études réalisées, l'ultrafiltration permet de décolorer partiellement l'huile, peut-être parce que les composés colorants sont emprisonnés dans les micelles (Subramanian *et al.*, 1999; Pagliero *et al.*, 2004). L'ultrafiltration ne peut en revanche pas être utilisée pour la déacidification, car les acides gras passent librement (Subramanian *et al.*, 1998b; Ong *et al.*, 1999).

Cependant, en dépit des avantages considérables en termes de qualité des produits et d'impact sur l'environnement, la majorité des procédés membranaires testés présente deux défauts: un colmatage important induisant une instabilité trop grande des débits, et des performances trop faibles en terme de débit de perméation.

## **I.4. CONCLUSION**

La technologie bi-vis mise en œuvre pour la trituration des graines de tournesol semble offrir des perspectives intéressantes dans la mesure où elle permettrait en une seule machine, de réaliser plusieurs étapes du procédé traditionnel. Le second chapitre de ce mémoire sera consacré à l'étude expérimentale d'un extrudeur bi-vis pilote comme outil unique de production d'huile de graine de tournesol, et en particulier de tournesol oléique, en substitution de l'ensemble étapes suivantes du procédé traditionnel :

**Aplatissage → Cuisson → Séchage → Pressage.**

L'extrudeur bi-vis peut aussi être mis en œuvre comme extracteur liquide/solide, et pourrait donc aussi permettre l'extraction d'huile de graine par un solvant. Le troisième chapitre de ce mémoire sera consacré à l'étude de cette éventualité, dans la perspective de l'obtention d'un milieu lipidique propice à une transformation chimique ultérieure des triglycérides.

Enfin la technique d'ultrafiltration appliquée au raffinage des huiles ouvre aussi d'intéressantes perspectives dans la mesure où elle permettrait de simplifier les schémas des procédés traditionnels et assurerait une meilleure valorisation des coproduits. Le quatrième chapitre de ce mémoire sera consacré à l'étude de l'ultrafiltration des huiles brutes obtenues par le procédé bi-vis en vue de son dégomme et sa décoloration.



## *Chapitre II*

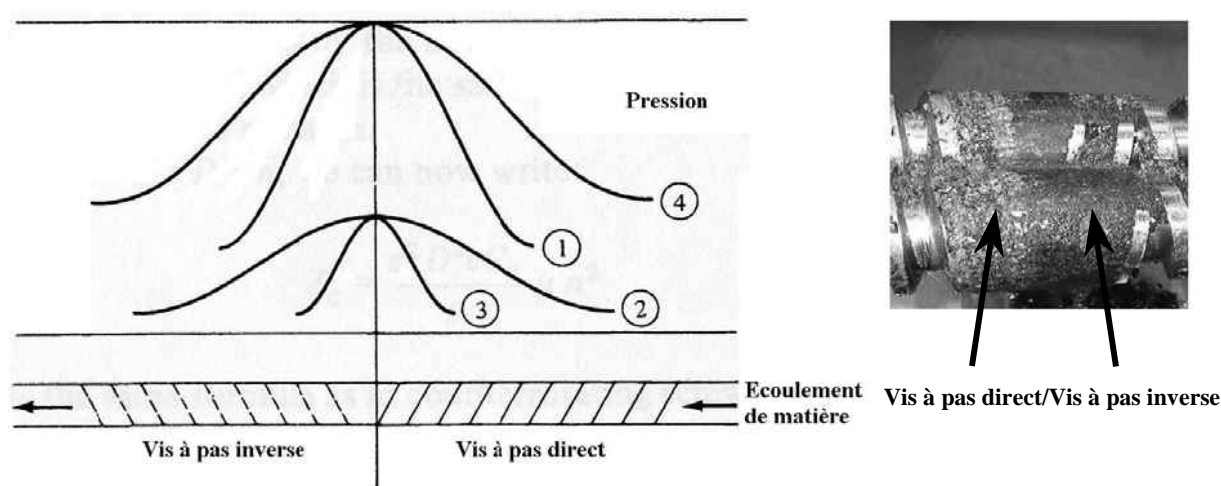
*L'expression d'huile des graines  
de tournesol en machine bi-vis*





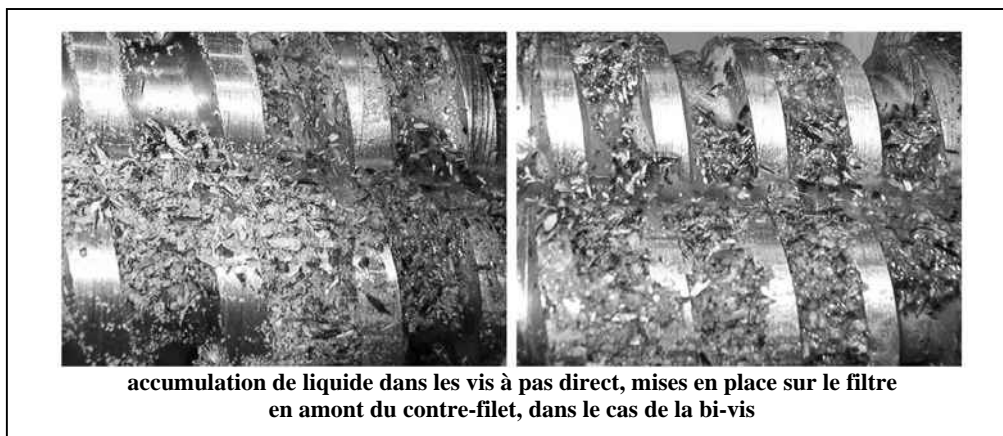
La technologie bi-vis a joué ces dernières années un rôle important pour le développement de nouveaux procédés de transformation et fractionnement de la matière végétale. La grande modularité de l'extrudeur bi-vis permet de réaliser de multiples processus de transformation en une seule étape. Ses principaux avantages sont (i) l'efficacité du système de pompage, (ii) le bon contrôle sur la distribution du temps de séjour, (iii) les mécanismes d'auto nettoyage et (iv) l'uniformité du processus (Dziezak, 1989). L'extrudeur bi-vis co-rotatives permet le transport d'un volume plus important de matière (4 à 5 fois plus) que le système contra-rotatif, et l'uniformité de la distribution des contraintes de cisaillement augmente l'efficacité du mélange, et optimise la consommation énergétique. L'appareil possède ainsi de multiples fonctions : transport, mélange et malaxage, cisaillement, compression et détente, chauffage et refroidissement, extraction solide/liquide, réaction chimique, dégazage. De plus, cette machine est facile à utiliser. Elle démarre et s'arrête très rapidement, contrairement à une unité de pressage dont le traitement de cuisson présente plus d'inertie. Elle est enfin très flexible moyennant le remplacement des fourreaux et des éléments de vis.

Pour réaliser un pressage efficace d'une matière végétale dans l'extrudeur bi-vis, en l'absence d'un mécanisme d'étranglement en sortie du fourreau, il est nécessaire d'obtenir la formation d'un bouchon dynamique, formé de la matière comprimée, grâce à la mise en place de contre-filets à pas inverse des vis à pas direct de convoyage (Figure II.1). La contre



**FIGURE II.1.** Formation d'un bouchon dynamique et pressage de la matière grâce à la mise en place de contre-filets à pas inverse des vis à pas direct : (1)  $Q \uparrow, S_s \uparrow$ ; (2)  $Q \downarrow, S_s \downarrow$ ; (3)  $Q \downarrow, S_s \uparrow$ ; (4)  $Q \uparrow, S_s \downarrow$ , avec  $Q$  débit de matière et  $S_s$  vitesse de rotation des vis (Martelli, 1983)

pression, exercée par ce bouchon sur la matière, dépendante de la forme des contre-filets et de la texture de la matière sous la contrainte de cisaillement, permet d'exprimer le liquide qu'elle contient. Celui-ci s'accumule dans la zone amont du bouchon dynamique, comme présenté dans la figure suivante :



Le qualificatif de "dynamique" pour le bouchon est utilisé dans la mesure où la matière comprimée parvient à traverser le contre-filet, entre les filets et le fourreau, ou par les ajourlements réalisés dans le contre-filet, sous la poussée exercée par les vis à pas direct. La mise en place d'un filtre en amont du contre-filet permet de drainer le liquide et de le séparer du solide. A la différence du cas des presses mono-vis équipées d'un filtre à barreau, où l'essentiel de la pression est effectuée radialement, en compression sur le filtre, il s'agit dans le cas de la bi-vis, d'une pression effectuée essentiellement axialement, le filtre ne supportant pas de compression mais étant en permanence raclé par les vis à pas direct.

Le choix d'une configuration de vis pour réaliser un pressage efficace des graines oléagineuses dans l'extrudeur bi-vis est indissociable du choix d'un profil de vis (Lacaze-Dufaure, 1998). Le choix du profil de vis a été guidé par les observations suivantes :

- Au niveau du module d'alimentation, les graines doivent être happées par les vis et transportées rapidement dans le fourreau fermé. Les vis choisies sont donc de type trapézoïdal double filet pour assurer un bon transport.
- La première partie du fourreau est utilisée pour réaliser la préparation des graines. Elle comporte plusieurs combinaisons d'éléments malaxants et de vis à pas variable. Rappelons que les disques malaxeurs monolobes (notés MAL 0 ou DM) ont une action d'écrasement sur les parois du fourreau importante, alors que les disques malaxeurs bilobes (MAL 2 ou BB) ont un effet de broyage et de mélange plus prononcé.

- Dans la zone de filtration, aucun élément de vis exerçant une forte compression radiale ne doit être présent, sous peine de favoriser le passage de particules solides à travers le filtre.
- Par contre, la présence d'un contre-filet, ou d'éléments malaxeurs formant un enchaînement à pas inverse, en aval immédiat du module de filtration assure la formation du bouchon "dynamique". La décroissance des vis à pas direct, dans le module de filtration, assure la mise en pression de la matière contre le bouchon formé dans le contre-filet pour forcer l'huile à sortir de la matière, et à passer par le filtre. La progression de la matière accumulée dans le contre-filet est assurée par les fentes réalisées dans cet élément de vis. La matière extrudée à travers les fentes du contre-filet doit être reprise par des vis à pas direct pour être convoyée vers l'extérieur du fourreau.

Les essais précédents de mise en œuvre d'une machine bi-vis type CLEXTRAL BC 21 pour l'expression d'huile des graines de tournesol oléique ont montré que (Lacaze-Dufaure *et al.*, 1999a) :

- A la différence des presses mono-vis et de la machine bi-vis équipée d'un double système de filtration, il n'est pas nécessaire de monter un mécanisme d'étranglement en sortie du fourreau. La formation d'un bouchon dynamique, grâce à la présence d'un contre-filet placé directement en aval du module de filtration, s'avère suffisamment efficace pour obtenir l'expression de l'huile. L'augmentation de la longueur du contre-filet et la diminution de son pas favorisent la compacité du bouchon dynamique, et augmente l'effet de contre-pression en aval du module de filtration, se traduisant par une élévation du rendement d'expression de l'huile. Cet effet favorable, cohérent avec les observations de Guyomard (1994) dans le cas d'un extrudeur bi-vis équipé d'une filière à entrefer variable, doit cependant être étudié en relation avec la position relative du contre-filet et du filtre, avec la présence d'une seconde zone de compression en aval des premiers contre-filets, et enfin avec la qualité de la trituration des graines dans la zone amont de la zone de filtration.
- La combinaison de vis de convoyage à double filet, de bilobes et de monolobes assure une préparation de la matière avant son pressage. Les disques malaxeurs bilobes (notés BB ou MAL2) et monolobes (notés DM ou MAL0), montés avec un angle de 45° selon un pas direct, contribuent à la division de la matière, son aplatissage et sa cuisson. L'efficacité de cette préparation doit cependant être étudiée en relation avec la position relative des éléments malaxeurs, la température, la vitesse de rotation des vis et le débit d'alimentation en graine.

## II.1. INFLUENCE DU PROFIL DE VIS SUR LA PREPARATION DES GRAINES, L'EFFICACITE DE PRESSAGE ET LA QUALITE DES HUILES

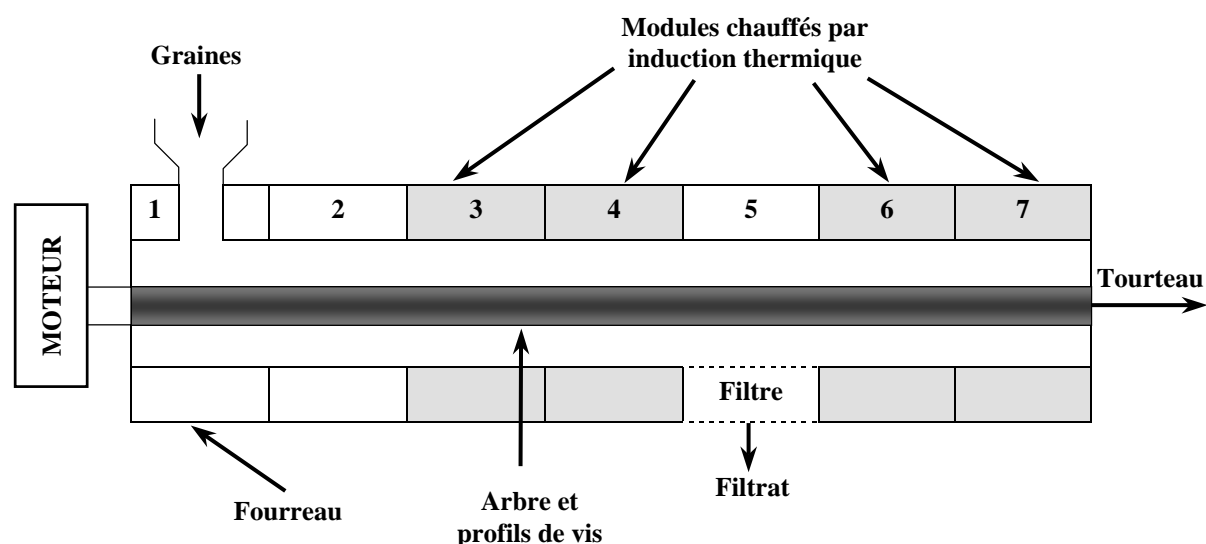
L'influence du profil de vis sur la préparation et le pressage des graines, ainsi que la qualité des huiles obtenues, est menée sur une machine pilote industrielle de type CLEXTRAL BC 45 (Figure II.2), dont on trouvera la description dans l'annexe 1. L'extrudeur est équipé de 7 modules de 20 cm de longueur (longueur du fourreau : 140 cm). Quatre modules sont chauffés par induction thermique. La vitesse de rotation des vis, le débit d'alimentation en graine et la température de fourreau sont contrôlés. Les tronçons de vis utilisés ont une longueur de 5 ou 10 cm.



**FIGURE II.2.** Extrudeur bi-vis type CLEXTRAL BC 45

La configuration de la machine est définie en quatre zones (Figure II.3) :

- **La zone d'alimentation** par un doseur volumétrique à vis, et de convoyage simple des graines vers la zone de préparation. Les éléments de vis choisis sont du type trapézoïdal double-filet, puis conjugué double-filet à pas large afin de transporter rapidement les graines dans le fourreau fermé.
- **La zone de préparation des graines** destinée à réaliser les opérations de broyage, aplatissage et cuisson des graines. Dans cette zone, l'agencement des éléments malaxeurs monolobes et bilobes est étudié en relation avec leur position et leur distance par rapport à la zone de filtration. Rappelons que les disques malaxeurs monolobes (MAL 0 ou DM)



Module	1		2		3		4		Filtre	6		7	
Type	T2F	C2F	C2F										
Pas (mm)	66	50	33										
Longueur (mm)	100	100	100										
Position				450 mm		300 mm		150 mm		50 mm	0 mm		
	Zone d'alimentation		Zone de préparation des graines					Zone de filtration		Zone de pressage des graines			

**FIGURE II.3.** Schéma de l'extrudeur bi-vis type CLEXTRAL BC 45 pour l'étude de l'influence de trituration, la cuisson et le pressage de graines de tournesol

ont une action de cisaillement plus importante et exercent une action de compression radiale, alors que les disques malaxeurs bilobes (MAL 2 ou BB) ont un effet de cisaillement, de mélange plus prononcé et de compression axiale en fonction du pas de montage. La position des éléments malaxeurs est repérée par rapport à l'entrée de la zone de filtration.

- **La zone de filtration** qui ne comporte que des éléments de vis à pas direct et décroissant. Le filtre est constitué de 6 coquilles demi-sphériques percées par des orifices de 1 mm de diamètre. A la différence du cas de la bi-vis prépilote type CLEXTRAL BC 21 précédemment étudiée, cette zone de filtration est placée en position de 5<sup>ème</sup> module, pour permettre un allongement de la quatrième zone.
- **La zone de pressage** dans laquelle sont placés les contre-filets, leur position et leur distance étant repérées par rapport à la sortie de la zone de filtration. La présence des

contre-filets, ou d'éléments de vis formant un enchaînement à pas inverse, en aval immédiat du module de filtration, assure la formation d'un bouchon dynamique. La décroissance du pas des vis à pas direct dans le module de filtration assure la mise en pression de la matière contre le bouchon formé dans le contre-filet pour forcer l'huile à sortir de la matière et à passer par le filtre. Elle permet aussi son renouvellement à travers les fentes réalisées dans l'élément de vis à pas inverse mis en jeu. Enfin, la matière extrudée est convoyée vers l'extérieur du fourreau, par des vis à pas direct.

Dans la zone de préparation des graines, les vis de convoyage sont choisies du type conjugués double-filet (C2F) à pas direct pour renforcer l'effet de transport, jusqu'au dernier élément restrictif (monolobe et bilobe). Par contre, à partir de ce dernier, les éléments de vis à pas direct sont choisis du type conjugué mono-filet (C1F) pour renforcer l'effet de compression vers le bouchon dynamique. De même, les contre-filets sont du type conjugué mono-filet, à pas inverse. Rappelons que l'action de poussée des vis à simple filet est plus grande que celles du type à double filet. Les vis à simple filet ont ainsi un rôle de cisaillement plus important, et provoquent une augmentation du temps de séjour du solide.

A partir du meilleur profil sélectionné antérieurement d'après les essais sur la machine prépilote type CLEXTRAL BC 21 (Lacaze-Dufaure, 1998) (profil 0), 12 profils de vis ont été réalisés et testés pour le pressage des graines (profils 1 à 12) (Figure II.4).

Par rapport au profil 0, les modifications successives apportées sont les suivantes :

- **Dans la zone de préparation des graines**, les disques malaxeurs monolobes (DM) sont placés :
  - entre les disques malaxeurs bilobes (BB), situés à 50 et 450 mm (profils 1, 2 et 3) ou à 150 et 450 mm (profils 4, 5, 6, 7 et 8) du module 5 de filtration,
  - avant les disques malaxeurs bilobes (BB), placés à 150 et 300 mm du module 5 (profils 9, 10, 11 et 12).

La position des disques malaxeurs monolobes (DM) varie donc de la fin de la zone de préparation des matières (profil 0) à son début.

- **Dans la zone de pressage**, la longueur, le pas, la position et l'espacement des contre-filets CF1C varient selon la progression suivante :
  - un seul contre-filet de pas -25 (CF1C-25) de 100 mm de longueur, placé à 100 mm du début de la zone (profils 7 et 9) et de 50 mm de longueur placé à 250 mm du début zone (profil 12),

Profil 0	1		2		3			4		5		6		7	
	T2F 66	C2F 50	C2F 33	BB 5x5	C2F 33	C2F 33	C2F 25	BB 5x5	C2F 33	C2F 25	DM 10x10	C1F 33	C1F 33	C1F 25	CF1C -25

Profil 1	1		2		3			4		5		6			7	
	T2F 66	C2F 50	C2F 33	BB 5x5	C2F 33	C2F 25	DM 10x10	C2F 33	BB 5x5	C1F 33	C1F 33	C1F 25	CF1C-25	C1F 25	CF1C-25	C1F 33

Profil 2	1		2		3			4		5		6			7	
	T2F 66	C2F 50	C2F 33	BB 5x5	C2F 33	C2F 25	DM 10x10	C2F 33	BB 5x5	C1F 33	C1F 33	C1F 25	C1F 25	CF1C-25	C1F 33	CF1C-25

Profil 3	1		2		3			4		5		6			7	
	T2F 66	C2F 50	C2F 33	BB 5x5	C2F 33	C2F 25	DM 10x10	C2F 33	BB 5x5	C1F 33	C1F 33	C1F 25	CF1C-25	C1F 33	C1F 25	CF1C-25

Profil 4	1		2		3			4		5		6			7		
	T2F 66	C2F 50	C2F 33	BB 5x5	C2F 33	C2F 25	DM 10x10	C2F 25	BB 5x5	C1F 33	C1F 33	C1F 33	C1F 25	CF1C-25	C1F 25	CF1C-25	C1F 33

Profil 5	1		2		3			4		5		6			7		
	T2F 66	C2F 50	C2F 33	BB 5x5	C2F 33	C2F 25	DM 10x10	C2F 25	BB 5x5	C1F 33	C1F 33	C1F 33	C1F 25	C1F 25	CF1C-25	C1F 33	CF1C-25

Profil 6	1		2		3			4		5		6			7		
	T2F 66	C2F 50	C2F 33	BB 5x5	C2F 33	C2F 25	DM 10x10	C2F 25	BB 5x5	C1F 33	C1F 33	C1F 33	C1F 25	CF1C-25	C1F 33	C1F 25	CF1C-25

Profil 7	1		2		3			4		5		6			7	
	T2F 66	C2F 50	C2F 33	BB 5x5	C2F 33	C2F 25	DM 10x10	C2F 25	BB 5x5	C1F 33	C1F 33	C1F 33	C1F 25	C1F 25	CF1C-25	C1F 33

**FIGURE II.4.** Profils de vis testés pour la trituration et le pressage de graines de tournesol sur extrudeur bi-vis de type CLEXTRAL BC 45

Profil 8	1		2		3			4		5		6		7		
	T2F 66	C2F 50	C2F 33	BB 5x5 C2F 33	C2F 25	DM 10x10	C2F 25	BB 5x5	C1F 33	C1F 33	C1F 33	C1F 25	C1F 15	CF1C-25	C1F 33	CF1C-15

Profil 9	1		2		3			4		5		6		7		
	T2F 66	C2F 50	C2F 33	DM 10x10	C2F 25	BB 5x5	C2F 33	C2F 25	BB 5x5	C1F 33	C1F 33	C1F 33	C1F 25	C1F 25	CF1C-25	C1F 33

Profil 10	1		2		3			4		5		6		7			
	T2F 66	C2F 50	C2F 33	DM 10x10	C2F 25	BB 5x5	C2F 33	C2F 25	BB 5x5	C1F 33	C1F 33	C1F 33	C1F 25	C1F 25	CF1C-25	C1F 33	CF1C-25

Profil 11	1		2		3			4		5		6		7			
	T2F 66	C2F 50	C2F 33	DM 10x10	C2F 25	BB 5x5	C2F 33	C2F 25	BB 5x5	C1F 33	C1F 33	C1F 33	C1F 25	C1F 15	CF1C-15	C1F 33	CF1C-25

Profil 12	1		2		3			4		5		6		7			
	T2F 66	C2F 50	C2F 33	DM 10x10	C2F 25	BB 5x5	C2F 33	C2F 25	BB 5x5	C1F 33	C1F 33	C1F 33	C1F 25	C1F 15	C1F 15	C1F 33	CF1C-25

T2F = trapézoïdal double filet; C2F = conjugué double filet; C1F = conjugué simple filet; BB = disque malaxeur bilobe; DM = disque malaxeur monolobe; CF1C = contre-filet conjugué simple filet. Le nombre suivant le type de vis indique le pas de T2F, C2F, C1F et CF1C.

**FIGURE II.4.** Profils de vis testés pour la trituration et le pressage de graines de tournesol sur extrudeur bi-vis de type CLEXTRAL BC 45 (suite)

- deux contre-filets de pas -25 (CF1C-25) de 50 mm de longueur, placés à 50 et 150 mm (profils 1 et 4), 100 et 250 mm (profils 2, 5 et 10) et 50 et 250 mm (profils 3 et 6) du début de la zone,
- un contre-filet de pas -15 (CF1C-15) et un contre-filet de pas -25 (CF1C-25), de 50 mm de longueur, placés respectivement à 250 et 100 mm (profil 8) et 100 et 250 mm (profil 11) du début de la zone.



Pour chacun de ces profils, les essais d'expression des graines sont réalisés dans les conditions suivantes :

- La température du fourreau est fixée à une consigne de 80°C aux modules 3, 4, 6 et 7.
- Le débit d'alimentation en graine est maintenu à une consigne voisine de 24 kg/h. Un débit d'alimentation faible en graine permet d'opérer à faible vitesse de rotation des vis sans risque de bloquer l'extrudeur.
- La vitesse de rotation des vis est fixée à une valeur permettant un fonctionnement stable de la presse : 60 rpm pour les profils 0 à 7, 9 et 10, 100 rpm pour les profils 8 et 11 et 70 rpm pour le profil 12. En fait, la sélection de la vitesse de rotation des vis est limitée par certaines conditions. Tout d'abord, l'engorgement de l'extrudeur doit être évité. Mais le plus important est que les éléments de contre-filets fonctionnent de manière correcte vis-à-vis du procédé d'expression. Rappelons que l'une des fonctions de cet élément est de permettre à la matière de former un "bouchon de matière". Ce bouchon est nécessaire pour comprimer le solide et effectuer la séparation solide/liquide. Mais il n'apparaît que sous certaines conditions spécifiques. Si la compression de la matière dans les contre-filets est poussée trop loin, le transport de la matière, et donc l'extrudeur, peut être totalement stoppés.

Entre 20 et 25 minutes sont nécessaires pour atteindre le régime stable; le filtrat et le tourteau sont alors collectés, et les débits sont mesurés. Le filtrat est centrifugé afin de séparer les particules entraînées avec l'huile.

Les graines de tournesol utilisées pour cette étude ont été fournies par la Toulousaine de Céréales. Elles sont du type oléique. L'huile extraite présente un indice d'acide de 1.89 mg de KOH/g d'huile correspondant à une teneur en acide gras libre de 0.95%. Les graines ont une teneur en eau de 8.3% (NF V03-903) et une teneur en huile de 41.0% (NF V03-908) par rapport à la graine brute. Le taux d'impureté solide (morceaux de tiges, pollution par d'autres graines...) du lot de graine utilisé est compris entre 3.6 et 6.2% (Annexe 2).

Les réponses étudiées sont :

- la teneur en pied du filtrat (masse de solide séparé par centrifugation/masse de filtrat),
- la teneur en eau (NF V03-903) et en huile (extraction au soxhlet à l'hexane) du tourteau,
- les rendements en huile exprimée et séparée après centrifugation par rapport à la graine introduite et par rapport à l'huile introduite :

$$\text{➤ } R_G(\%) = 100x \frac{Q_F x T_F}{Q_G} \text{ et } R_H(\%) = 100x \frac{Q_F x T_F}{Q_G x T_G}$$

Le rendement en huile exprimée dans la bi-vis calculé par rapport au tourteau :

$$\text{➤ } R_T (\%) = 100 \times \frac{(Q_{Gs} \times T_{Gs}) - (Q_{Ts} \times T_{Ts})}{Q_{Gs} \times T_{Gs}}$$

- avec
- $Q_G$  : débit d'alimentation en graine en kg/h
  - $Q_{Gs}$  : débit d'alimentation en graine sèche en kg/h
  - $Q_F$  : débit de filtrat en kg/h
  - $Q_{Ts}$  : débit de tourteau sec en kg/h
  - $T_G$  : teneur en huile de la graine en %
  - $T_{Gs}$  : teneur en huile de la graine sèche en %
  - $T_F$  : teneur en huile du filtrat en %
  - $T_{Ts}$  : teneur en huile résiduelle du tourteau sec en %

- l'Energie Mécanique Spécifique transmise à la matière (EMS), calculée à partir de l'expression :

$$\text{➤ } EMS (W.h/kg) = \frac{P(W)}{Q_G (kg/h)}$$

$$\text{➤ } P = \left[ \frac{460 (V) \times I (A) \times 0,95 \times S_s (rpm)}{600 (rpm)} \right]$$

où I est l'ampérage du courant consommé par le moteur (mesuré),  $Q_G$  est le débit d'alimentation en graine, et  $S_s$  est la vitesse de rotation des vis.

- les indices d'acide, d'iode et de saponification, les dosages de phospholipides et de phosphore, d'acides gras, et de tocophérols déterminés sur l'huile séparée après centrifugation du filtrat respectivement selon les méthodes des normes NF T60-204, AOCS Cd 1d-92, ISO 3657, AOCS Ca 12-55, FAME et CFOR 09/07/00. Le principe de ces méthodes d'analyse est décrit dans l'annexe 3.

Les résultats obtenus pour les 13 profils de vis testés sont rassemblés dans le tableau II.1.

**TABEAU II.1.** Résultats expérimentaux pour l'expression d'huile des graines de tournesol oléique avec différents profils de vis dans l'extrudeur bi-vis type CLEXTRAL BC 45

Profil de vis	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Température de consigne (°C)	80	80	80	80	80	80	80	80	80	80	80	80	80
Vitesse de rotation des vis (rpm)	60	60	60	60	60	60	60	60	100	60	60	100	70
Débit d'alimentation en graine (kg/h)	24.35	24.00	23.40	24.53	22.62	23.63	22.62	22.05	24.79	24.71	25.44	24.30	21.28
Débit de filtrat (kg/h)	5.66	6.03	6.26	6.15	6.15	6.60	6.21	6.43	7.29	6.91	6.73	7.63	6.01
Teneur en huile du filtrat (%)	89	87	93	94	93	92	93	78	64	69	75	61	78
Teneur en pied du filtrat (%)	11	13	7	6	7	8	7	22	36	31	25	39	22
Débit de tourteau (kg/h)	17.10	17.79	17.49	17.22	17.36	17.22	17.46	17.57	16.66	17.55	17.65	16.66	17.92
Teneur en huile résiduelle du tourteau (%)	23.79	20.44	20.84	19.53	20.62	19.65	21.07	21.13	20.74	24.05	23.05	20.41	22.22
Teneur en eau du tourteau (%)	7.55	8.40	8.14	8.41	7.43	7.92	7.94	8.19	8.74	8.24	8.30	8.66	8.70
<b>Rendement en huile (%) :</b>													
• R <sub>G</sub>	20.7	21.9	24.9	23.6	25.3	25.7	25.5	22.8	18.8	19.3	19.8	19.2	22.0
• R <sub>H</sub>	50.4	53.3	60.6	57.4	61.6	62.6	62.2	55.4	45.9	47.0	48.4	46.7	53.7
• R <sub>T</sub>	62.4	66.2	65.1	69.4	64.3	67.9	63.5	62.3	69.0	61.8	64.3	68.9	58.4
Ampérage (A)	/	51/55	50/55	50/55	51/56	57/60	50/55	60/64	55/57	67/71	58/62	60/66	67/72
Energie Mécanique Spécifique (W.h/kg)	/	96.7	97.9	93.4	103.5	108.3	101.2	122.9	164.6	122.2	103.0	188.9	168.7

### **II.1.1. Influence de la position des éléments malaxeurs monolobes et bilobes dans la zone de préparation des graines**

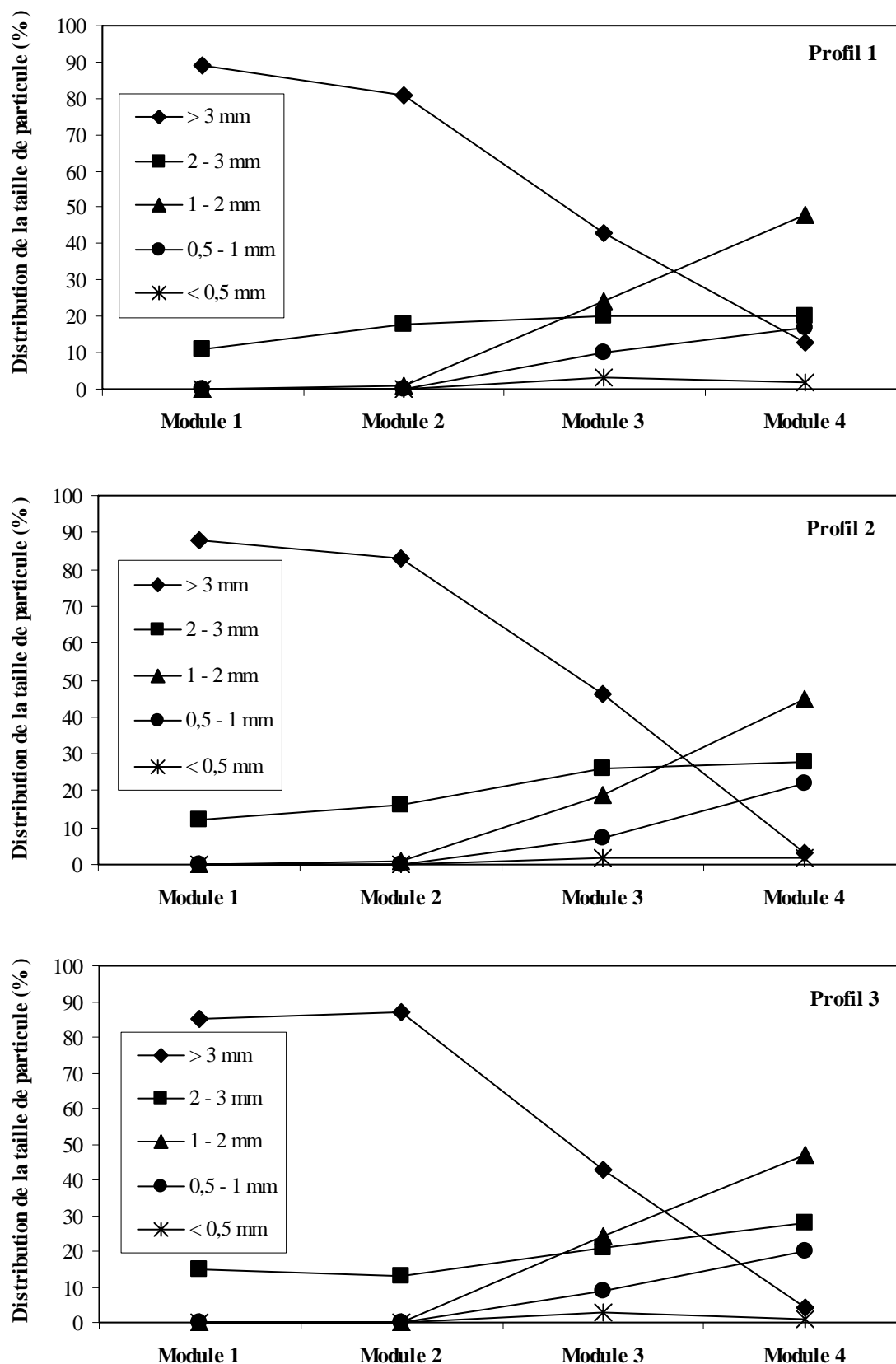
L'influence de la position des éléments malaxeurs monolobes (DM) et bilobes (BB) dans la zone de préparation des graines peut être étudiée à travers l'évolution de la granulométrie de la matière. Pour ce faire, la machine bi-vis est stoppée brutalement à partir de son régime de fonctionnement stationnaire et le fourreau est ouvert. Dans la zone de préparation des graines, la matière peut être collectée sans perte module par module, et sa granulométrie déterminée par tamisage.

Les résultats obtenus pour une variation de la position relative des disques malaxeurs sont rassemblés dans le tableau II.2 et montrent que :

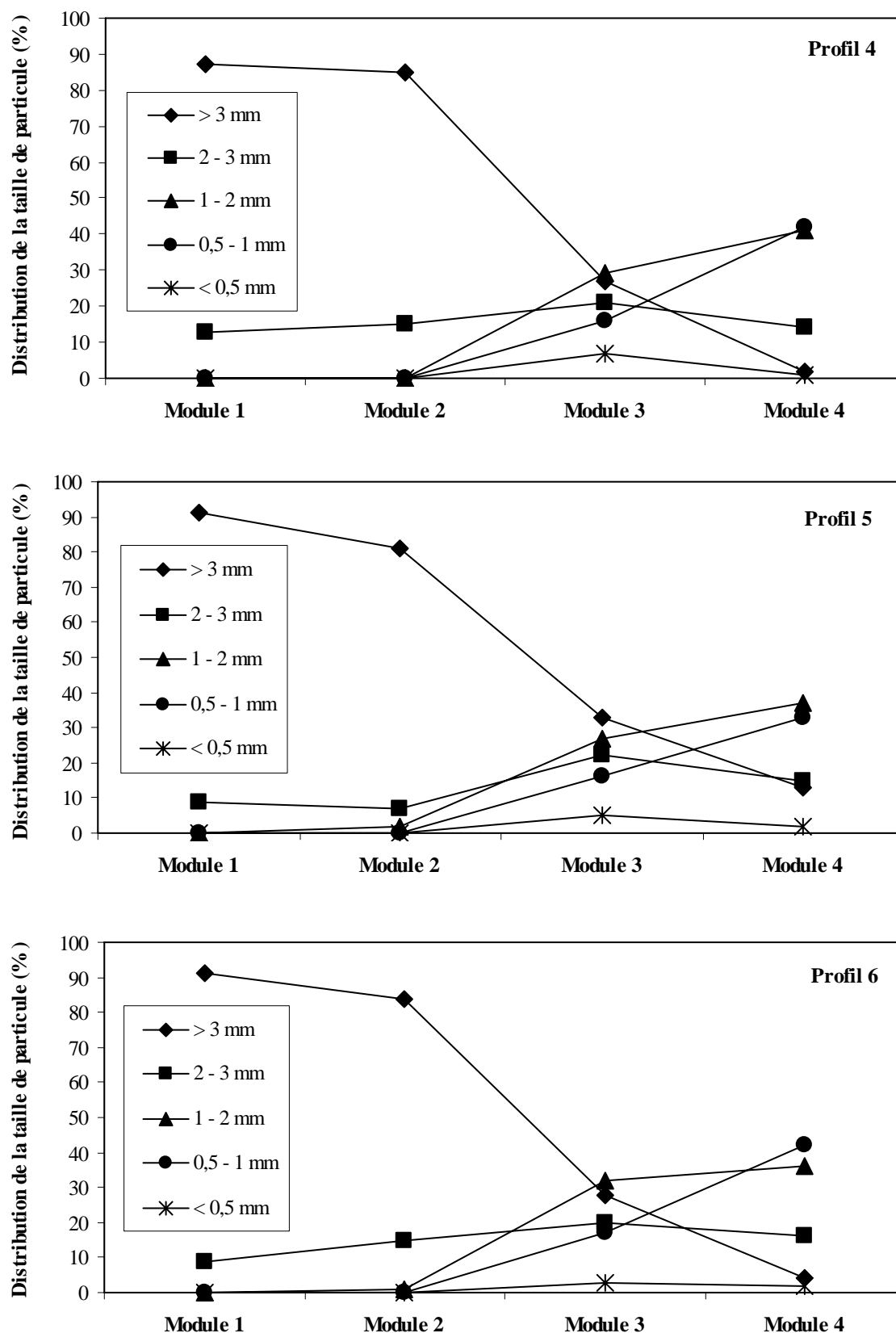
- Les malaxeurs bilobes placés dans le second module pour les profils 1 à 6 provoquent l'éclatement des graines en morceaux de tailles supérieures à 3 mm mais sans augmenter de façon significative la proportion de plus petits morceaux (Figures II.5 et II.6). Les malaxeurs monolobes placés dans le troisième module ont alors un effet de broyage très important, d'autant plus que la distance avec les malaxeurs bilobes du second module est réduite (profils 1, 2, 3 et profils 4, 5 et 6). La proportion de plus fines particules est alors légèrement favorisée (9 à 13% de particules de moins de 1 mm pour une distance de 150 mm entre BB et DM, pour 20 à 25% lorsque la distance est réduite à 100 mm). Les malaxeurs bilobes placés dans le quatrième module achèvent alors le broyage de la matière, jusqu'à disparition quasi-totale des morceaux de taille supérieure à 3 mm, exception faite des profils 1 et 5, ce qui pourrait indiquer que d'autres facteurs interfèrent avec la position des éléments malaxeurs. Par contre, dans tous les cas, la proportion de fines particules inférieures à 0.5 mm est limitée (1 à 2%), voire diminuée, correspondant sans doute dans ce dernier cas à un phénomène de réagglomération des fines.
- Lorsque les malaxeurs monolobes (DM) sont placés en début du profil de vis (profils 9 et 10), dans le second module, l'effet de broyage est bien sûr plus prononcé que dans les malaxeurs bilobes placés dans la même position (Figure II.5) mais il est moins important que celui observé lorsque ces mêmes malaxeurs étaient placés dans le troisième module. Les malaxeurs bilobes (BB) placés dans les troisième et quatrième modules favorisent alors la proportion de petites particules de moins de 1 mm (près de 50% dans le module 3 et plus de 75% dans le module 4).

**TABLEAU II.2.** Influence de la position des éléments malaxeurs (BB et DM) dans la zone de préparation des graines sur la distribution granulométrique dans l'extrudeur bi-vis type CLEXTRAL BC 45

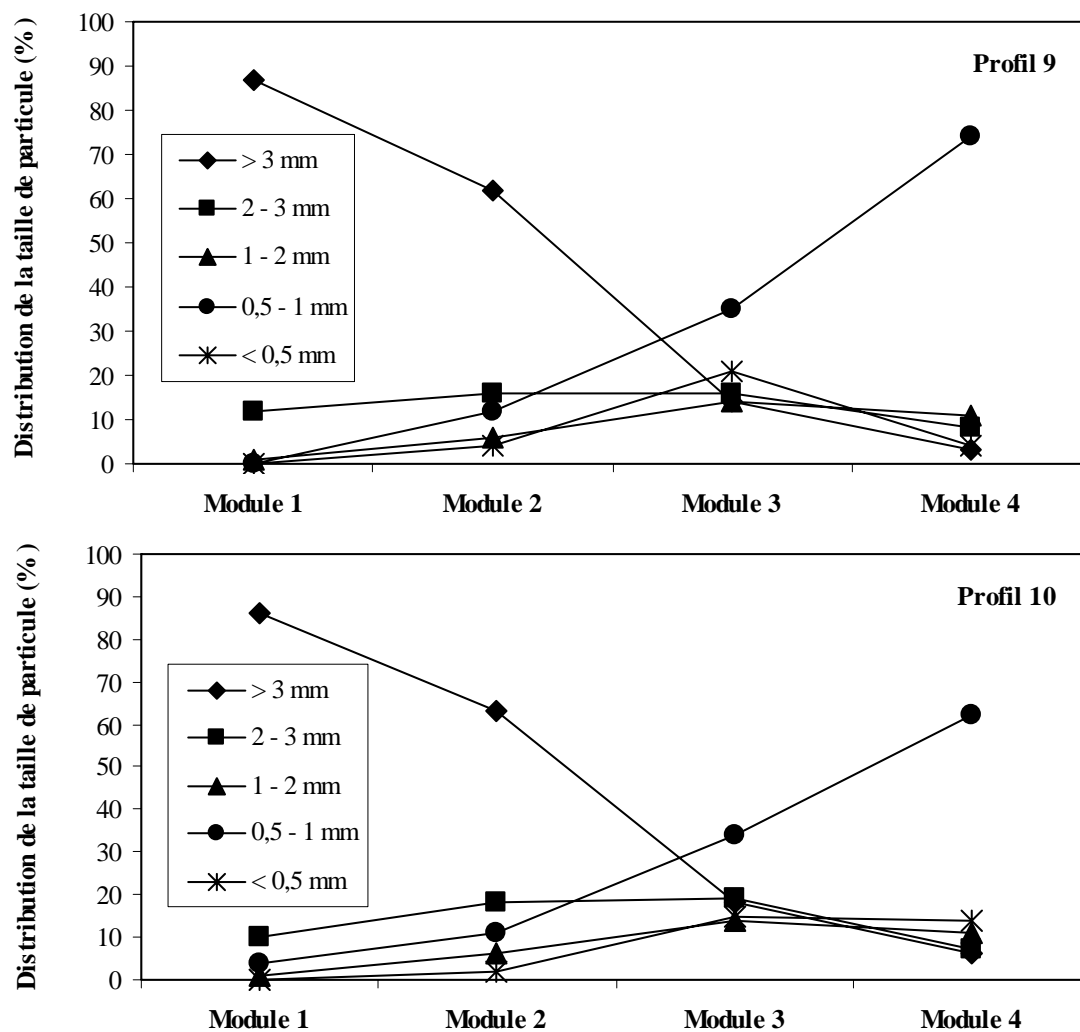
Profil de vis	Séquence de positions de BB et de DM	Intervalle BB et DM (mm)	Position de contre-filet	Intervalle entre deux contre-filets (mm)	Taille de particule (mm)	Distribution de la taille de particule (%) sur modules			
						1	2	3	4
1	BB : 450 DM : 200 BB : 50	150	CF1C : 50 CF1C : 150	50	> 3	89	81	43	13
					2-3	11	18	20	20
					1-2	/	1	24	48
					0.5-1	/	/	10	17
					<0.5	/	/	3	2
2	BB : 450 DM : 200 BB : 50	150	CF1C : 100 CF1C : 250	100	> 3	88	83	46	3
					2-3	12	16	26	28
					1-2	/	1	19	45
					0.5-1	/	/	7	22
					<0.5	/	/	2	2
3	BB : 450 DM : 200 BB : 50	150	CF1C : 50 CF1C : 250	150	> 3	85	87	43	4
					2-3	15	13	21	28
					1-2	/	/	24	47
					0.5-1	/	/	9	20
					<0.5	/	/	3	1
4	BB : 450 DM : 250 BB : 150	100	CF1C : 50 CF1C : 150	50	> 3	87	85	27	2
					2-3	13	15	21	14
					1-2	/	/	29	41
					0.5-1	/	/	16	42
					<0.5	/	/	7	1
5	BB : 450 DM : 250 BB : 150	100	CF1C : 100 CF1C : 250	100	> 3	91	81	33	13
					2-3	9	17	22	15
					1-2	/	2	27	37
					0.5-1	/	/	16	33
					<0.5	/	/	5	2
6	BB : 450 DM : 250 BB : 150	100	CF1C : 50 CF1C : 250	150	> 3	91	84	28	4
					2-3	9	15	20	16
					1-2	/	1	32	36
					0.5-1	/	/	17	42
					<0.5	/	/	3	2
9	DM : 400 BB : 300 BB : 150	50	CF1C : 100 CF1C : 150	0	> 3	87	62	14	3
					2-3	12	16	16	8
					1-2	1	6	14	11
					0.5-1	/	12	35	74
					<0.5	/	4	21	4
10	DM : 400 BB : 300 BB : 150	50	CF1C : 100 CF1C : 250	100	> 3	86	63	18	6
					2-3	10	18	19	7
					1-2	1	6	14	11
					0.5-1	4	11	34	62
					<0.5	/	2	15	14



**FIGURE II.5.** Distribution de la taille de particule des graines de tournesol dans les modules 1, 2, 3 et 4 pour l'expression d'huile en extrudeur bi-vis type CLEXTRAL BC 45

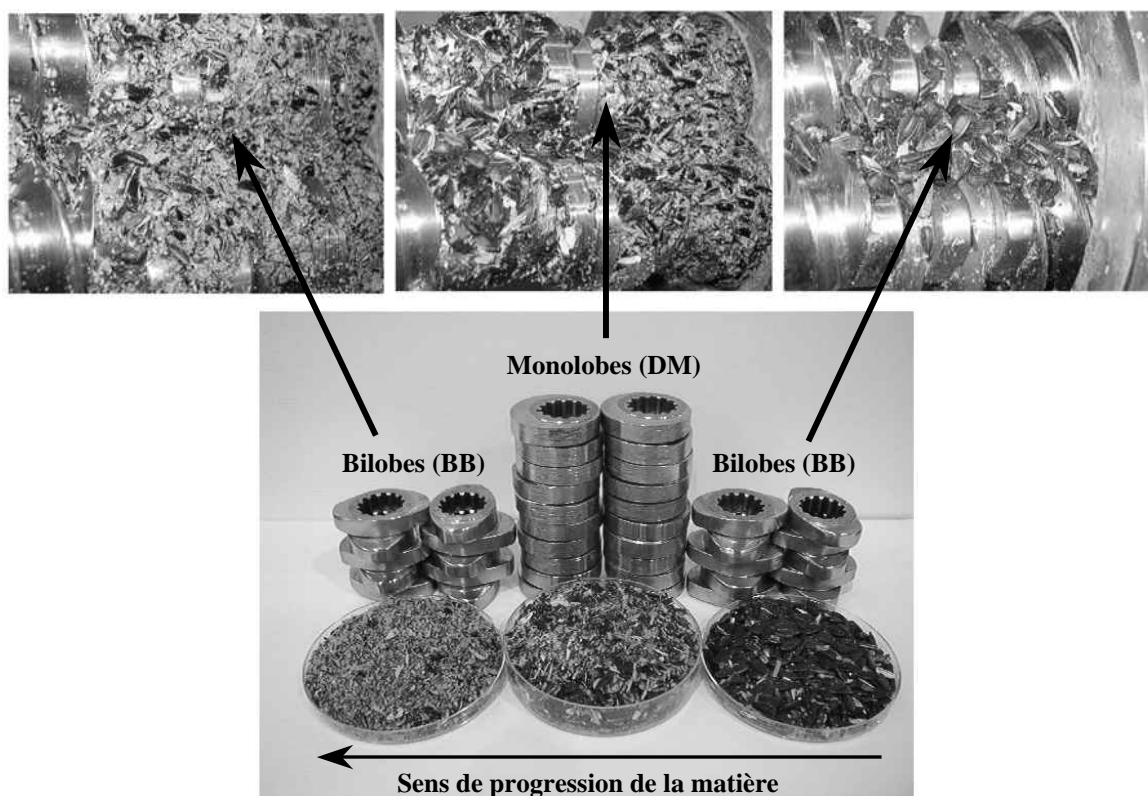


**FIGURE II.5.** Distribution de la taille de particule des graines de tournesol dans les modules 1, 2, 3 et 4 pour l'expression d'huile en extrudeur bi-vis type CLEXTRAL BC 45 (suite)



**FIGURE II.5.** Distribution de la taille de particule des graines de tournesol dans les modules 1, 2, 3 et 4 pour l'expression d'huile en extrudeur bi-vis type CLEXTRAL BC 45 (suite)

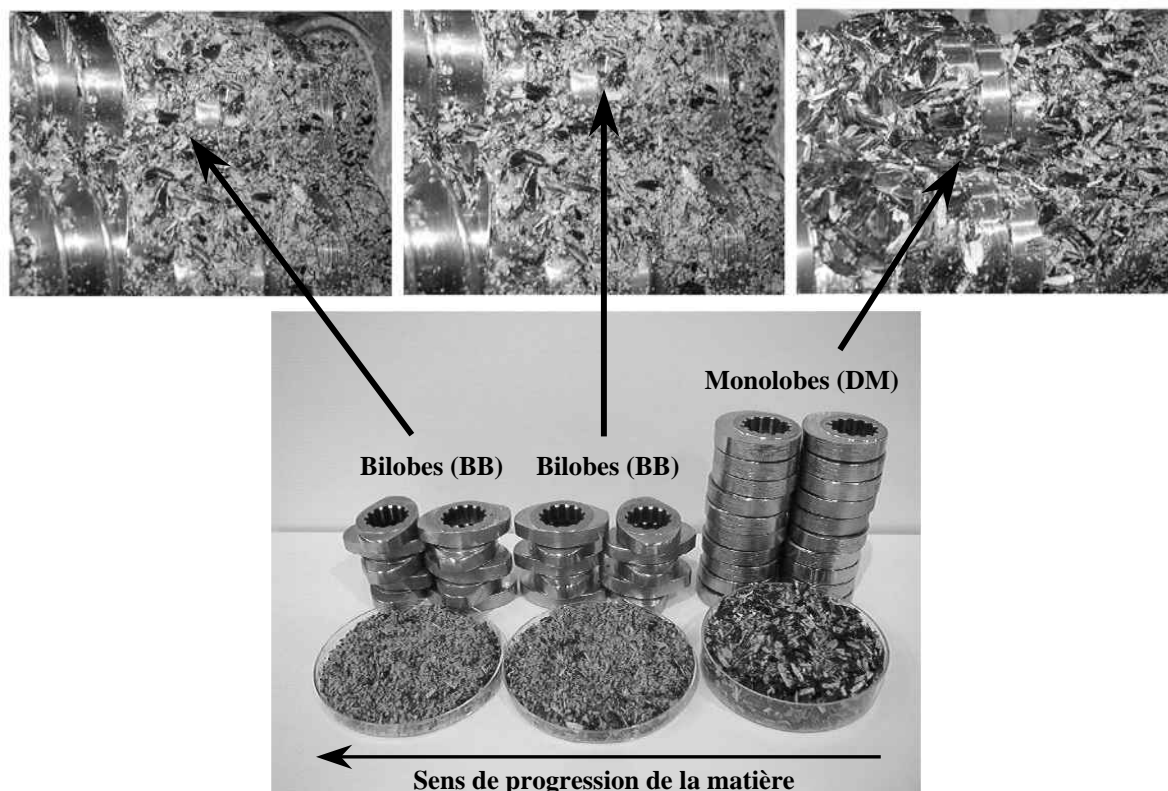




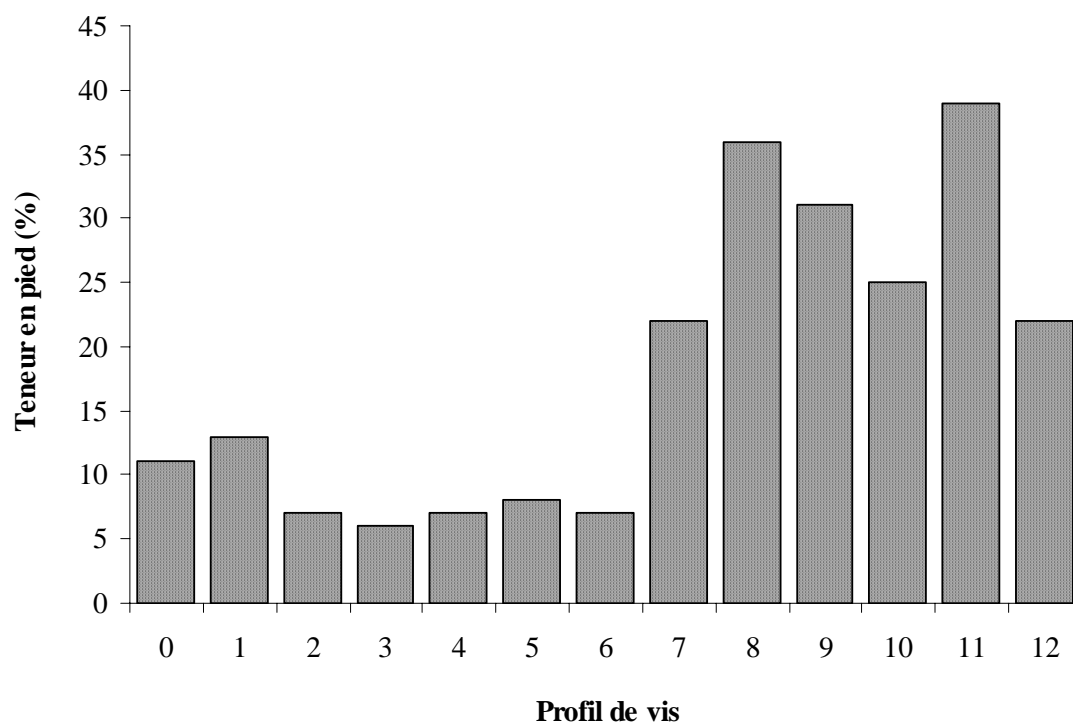
**FIGURE II.6.** Photos des zones du profil de vis avec la séquence de malaxeur BB-DM-BB

Il apparaît donc que les malaxeurs monolobes agissent plutôt par effet de compression radiale (écrasement) et de cisaillement, favorisant un éclatement des graines, en particulier par rupture de l'assemblage coque-amande (Figure II.7). Alors que les malaxeurs bilobes agissent surtout par effet de cisaillement pour diminuer la taille des particules, en particulier d'amande.

En conclusion, la mise en œuvre de malaxeurs monolobes et bilobes permet effectivement de préparer les graines de tournesol pour leur passage dans la zone de pressage. La séquence BB-DM-BB apparaît plus favorable à une limitation de la proportion de fines particules, alors que la séquence DM-BB-BB conduit à plus de 75% de particules de moins de 1 mm à l'entrée de la zone de filtration, ce qui se traduit par leur entraînement à travers le filtre (diamètre des trous : 1 mm) et la présence d'une teneur en solide élevée dans le filtrat (Figure II.8 : 25 à 31% pour les profils 9 et 10, pour 7 à 13% pour les profils 1 à 6). Remarquons cependant que la teneur en solide entraîné dans le filtrat est aussi sensible aux conditions de pressage dans la zone des contre-filets, et en particulier à la séquence et au type de ces contre-filets (profils 7 et 8, 11 et 12). La teneur en solide du filtrat augmente lorsque la disposition des deux contre-filets est séparée, et que l'un d'eux est remplacé par contre-filet à pas réduit CF1C -15 (profils 7 et 8, profils 9, 10 et 11).



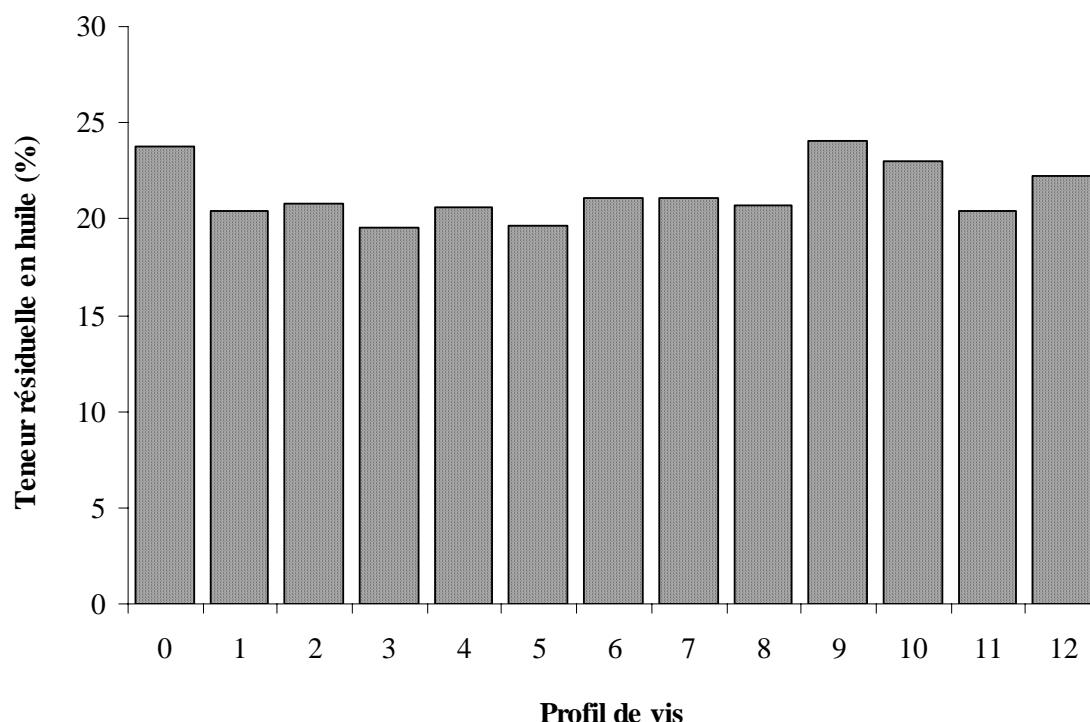
**FIGURE II.7.** Photos des zones du profil de vis avec la séquence de malaxeur DM-BB-BB



**FIGURE II.8.** Teneur en pied du filtrat pour les différents profils de vis de l'extrudeur bi-vis type CLEXTRAL BC 45 lors du pressage des graines de tournesol oléique

### II.1.2. Influence de la position et du type de contre-filets dans la zone de pressage des graines

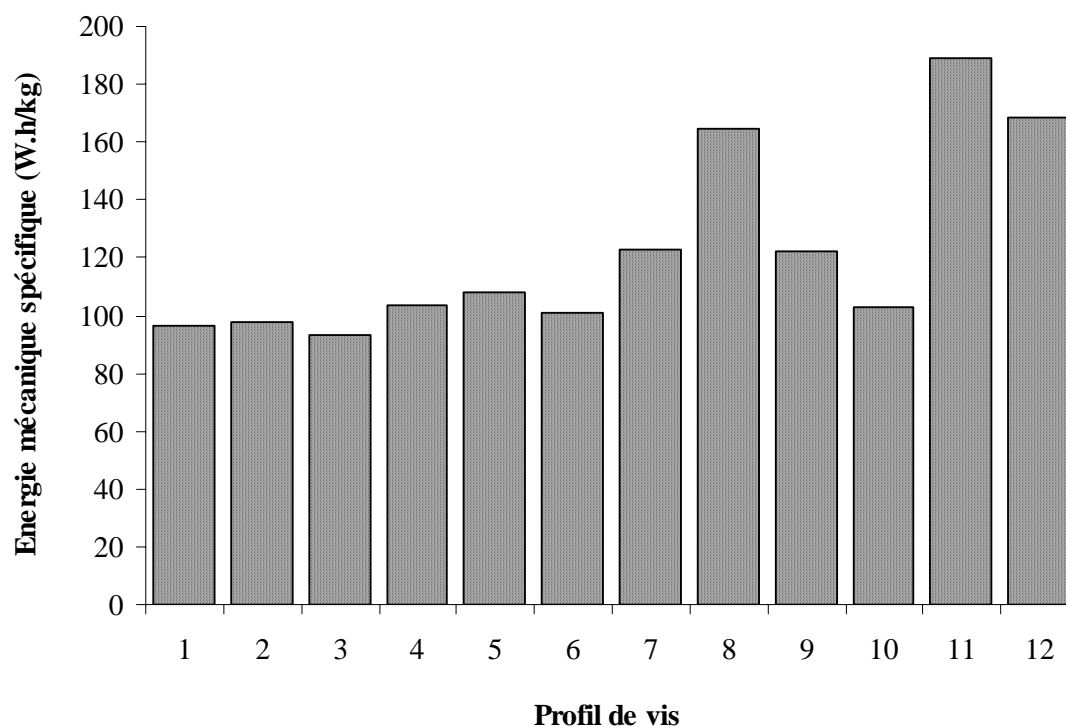
L'influence de la position et du type de contre-filet dans la zone de pressage peut être étudiée à travers la teneur en huile résiduelle du tourteau. Les résultats obtenus (Figure II.9) montrent que :



**FIGURE II.9.** Influence des profils de vis de l'extrudeur bi-vis type CLEXTRAL BC 45 sur la teneur en huile résiduelle du tourteau pour le pressage des graines de tournesol oléique

- Pour une zone de préparation des graines identique (profils 4 à 8), le découplage de la zone de contre-filet CF1C-25 en deux éléments, pour une même longueur totale (2 fois 50 mm) permet un meilleur pressage de la matière (profil 5 : 19.7% comparé au profil 7 : 21.1%). Mais il est sensible à la position du premier contre-filet par rapport au module de filtration (profil 6 : 21.1%) et à l'écartement entre les contre-filets (profil 4 : 20.6%). Par ailleurs, la mise en place d'un contre-filet à pas plus faible CF1C-15 en aval du contre-filet CF1C-25 n'améliore pas le pressage (profil 8 : 20.7% par comparaison au profil 5 : 19.7%) bien que la contre-pression soit effectivement plus élevée comme en témoigne l'augmentation très nette de l'Energie Mécanique Spécifique (Figure II.10) : d'une valeur

voisine de 100 W.h/kg pour les profils 1 à 7 qui mettent en œuvre uniquement des contre-filets à pas -25 à une valeur de près de 170 W.h/kg pour le profil 8 qui met en œuvre un contre-filet à pas -15.



**FIGURE II.10.** Influence des profils de vis de l'extrudeur bi-vis type CLEXTRAL BC 45 sur l'énergie mécanique spécifique transmise à la matière lors du pressage des graines de tournesol oléique

- L'influence de la position des contre-filets CF1C-25 est confirmée pour les profils 1, 2 et 3, mais montre aussi qu'il y a interaction avec le profil de la séquence des malaxeurs dans la zone de préparation de la matière, puisque c'est le profil 3, dont la disposition des contre-filets est identique à celle du profil 6 et non le profil 2 dont la disposition des contre-filets est identique à celle du profil 5, qui conduit à la teneur en huile du tourteau la plus faible (19.5%). La bonne préparation de la matière correspondant à la réduction notable de la dimension caractéristique des particules entraîne une réduction de la distance moyenne entre l'intérieur des particules et les espaces interparticulaires, et donc une réduction de la résistance à l'écoulement de l'huile du milieu intraparticulaire vers le milieu extraparticulaire (Lanoisellé, 1994). L'action de broyage des éléments malaxeurs

(BB et DM) dans la zone de préparation de la matière apparaît donc comme une opération qui peut permettre de rompre les parois des cellules contenant les lipides.

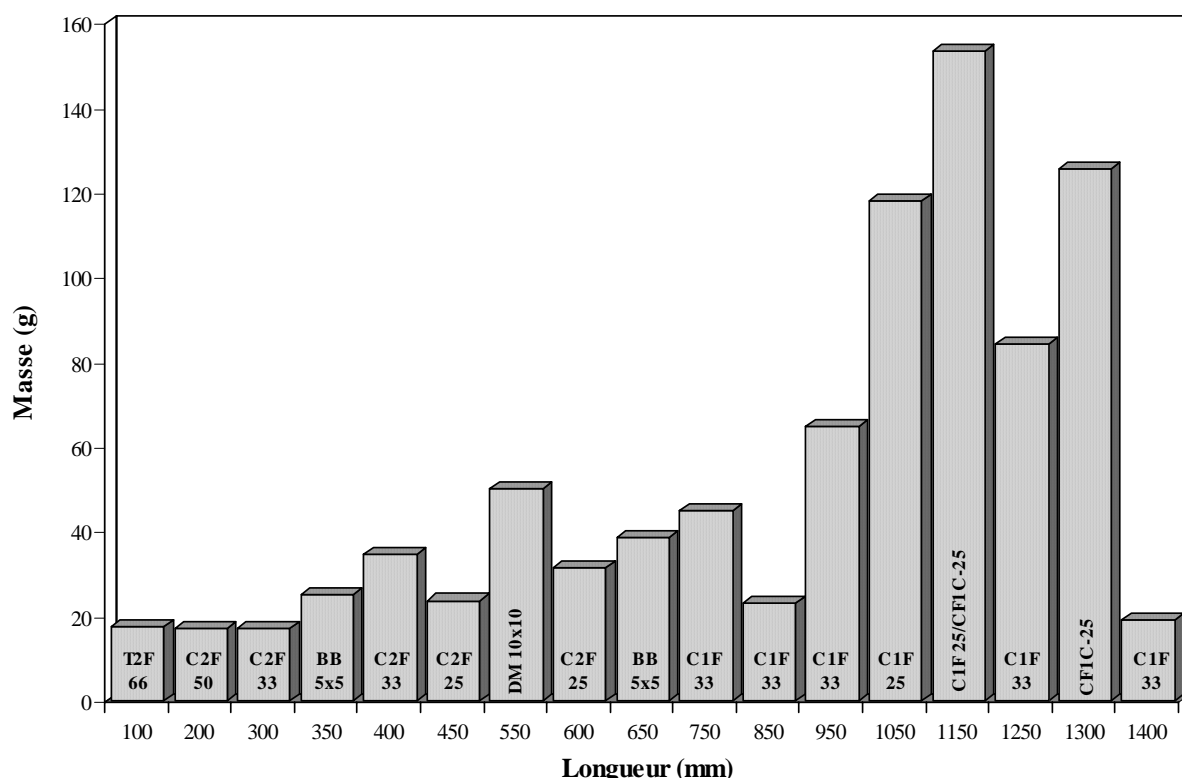
- L'influence favorable d'un découplage des contre-filets est aussi confirmée lorsque la zone de préparation des graines met en œuvre les disques malaxeurs monolobes en premier (profils 9 et 10). Mais l'efficacité de pressage est moindre, identique à celle obtenue avec le profil de vis de départ (profil 0) avec 23 à 24% de teneur en huile résiduelle dans le tourteau. La mise en œuvre d'un contre-filet à pas réduit CF1C-15 permet alors effectivement d'améliorer l'efficacité de pressage (profil 11 : 20.4%) par comparaison aux profils 10 et 12), corréléable comme dans le cas du profil 8 à l'augmentation de l'Energie Mécanique Spécifique (Figure II.10, profil 11 : 189 W.h/kg).

Ces premiers résultats permettent de proposer plusieurs hypothèses sur les phénomènes prépondérants pour l'efficacité de pressage de la matière, traduite par la teneur en huile résiduelle dans le tourteau.

En effet, bien qu'ils conduisent à des répartitions granulométriques très différentes en sortie de la zone de préparation des graines, les séquences de malaxeur BB-DM-BB et DM-BB-BB conduisent, pour une zone de pressage identique, à des énergies mécaniques spécifiques consommées dans l'extrudeur égales (profils 7 et 9, EMS : 122 W.h/kg). Ce résultat pourrait indiquer que la contribution de l'énergie mécanique réellement consommée pour réduire la taille des particules de graine est faible par rapport à celle dépensée mécaniquement, comme dans un broyeur classique (Rumph, 1973). Par contre, l'efficacité de pressage de la matière est significativement différente, et c'est le profil conduisant aux plus fortes proportions de fines particules à l'entrée de la zone de filtration qui conduit au moins bon déshuilage du tourteau (Figure II.9 : profil 7,  $T_{Ts}$  : 21.1% et profil 9,  $T_{Ts}$  : 24.1%). A priori, on aurait pu supposer que la diminution de la taille des particules favoriserait la sortie de l'huile du solide par pressage. D'autres phénomènes interviennent donc sur l'efficacité du pressage.

Les autres phénomènes susceptibles de contribuer à la consommation énergétique sont la compression de la matière, les frottements solide/solide et la dissipation visqueuse correspondant à une transformation de la matière. Bien que ce facteur ne soit pas le seul impliqué, car les transformations imposées à la matière sous contrainte mécanique jouent un rôle très important sur son écoulement, de nombreux auteurs s'accordent sur l'influence prépondérante du taux de remplissage de l'extrudeur sur l'énergie mécanique spécifique (Barres *et al.*, 1990; Vergnes *et al.*, 1992; Della Valle *et al.*, 1995; Gogoi *et al.*, 1996a; 1996b; Choudhury *et al.*, 1998a; 1998b; Choudhury et Gautam, 1998; Gautam et Choudhury, 1999a).

Or, à débit de matière et vitesse de rotation des vis constants, c'est la présence d'éléments restrictifs comme les malaxeurs ou les contre-filets qui est déterminante pour ce taux de remplissage (Figure II.11), dans la mesure où la matière convoyée par les vis à pas direct s'accumule dans ces éléments (Barres *et al.*, 1990; Vergnes *et al.*, 1992; Della Valle *et al.*, 1995; Gogoi et Yam, 1994; Gogoi *et al.*, 1996a, 1996b ; Ruyck, 1997; Choudhury et Gautam, 1998; Gautam et Choudhury, 1999a, 1999b; Puaux *et al.*, 2000; Unlu et Faller, 2002). Les

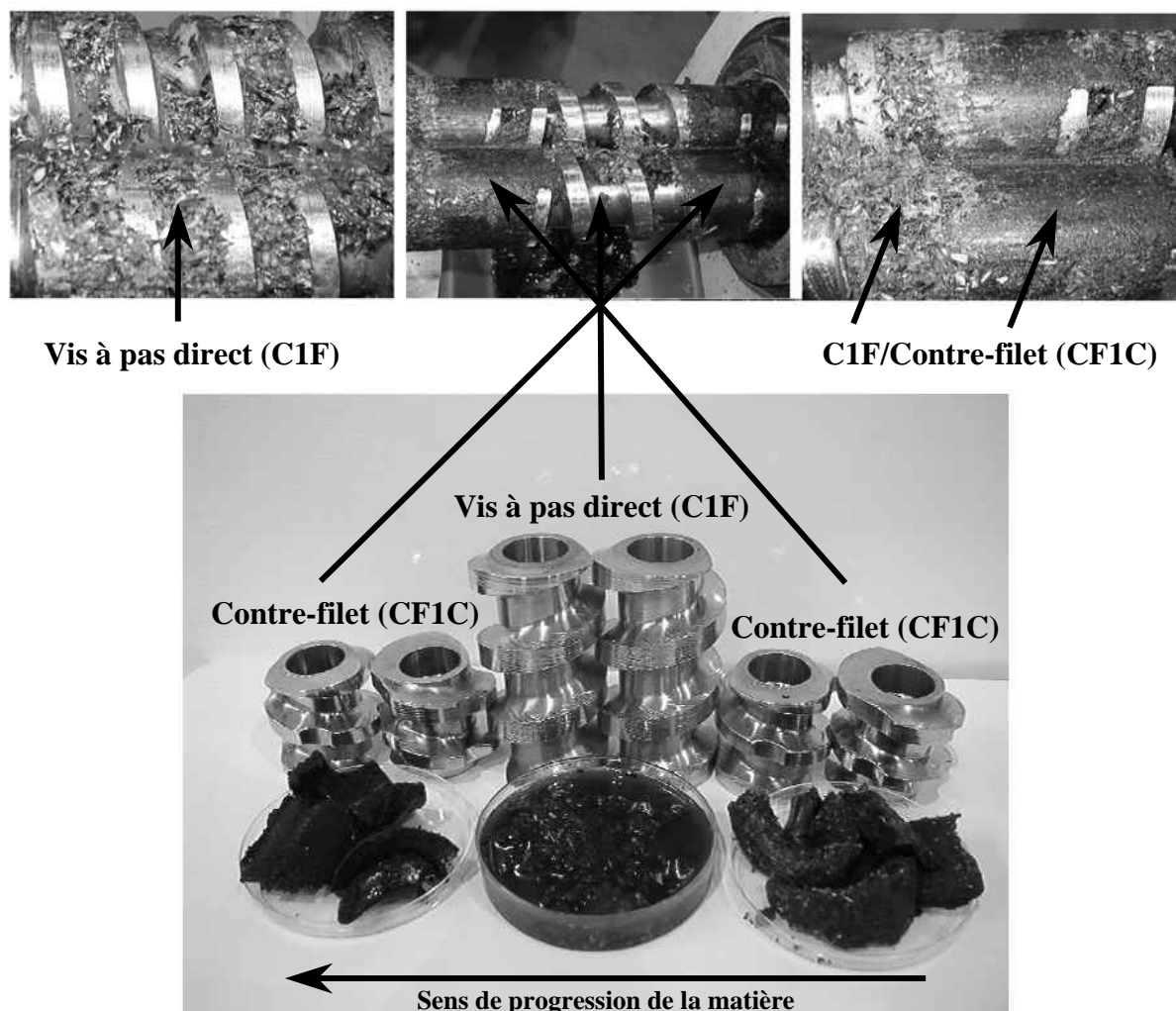


**FIGURE II.11.** Répartition massique le long de profil de vis n° 5 dans les conditions opératoires 60 rpm, 80°C, 24 kg/h lors du pressage d'huile des graines de tournesol oléique en extrudeur bi-vis type CLEXTRAL BC 45

travaux menés sur le traitement en extrudeur bi-vis de différentes matières végétales comme le maïs plante entière (Peyrat, 2000), la pulpe de betterave (Rouilly, 2002) et surtout le mélange bois de peuplier/eau qui serait le modèle le plus proche de notre cas (extraction liquide/solide en extrudeur bi-vis (Prat, 1998)), ont montré que l'accumulation de matière est la plus importante dans les contre-filets, puis dans les éléments malaxeurs. La contribution des contre-filets au temps de séjour de la matière solide dans l'extrudeur est aussi la plus importante (N'Diaye, 1996). Il est donc cohérent de supposer que c'est au niveau des contre-filets qu'une grande partie de l'énergie mécanique est consommée. L'importance de la

contribution à la consommation énergétique du phénomène de compression de la matière dans les contre-filets paraît confirmée par l'augmentation de l'énergie mécanique spécifique observée lorsque le pas des contre-filets mis en jeu diminue (profils 8 et 11 : 1 CF1C -15). Et la teneur en huile dans le tourteau y est plus faible ( $T_{Ts}$  : 20.7 et 20.4% respectivement) qu'avec les contre-filets de plus grand pas (profils 9 et 10 : CF1C -25,  $T_{Ts}$  : 24.1 et 23.1% respectivement) pour lesquels l'énergie mécanique spécifique est effectivement plus faible. Mais la corrélation entre l'augmentation de l'énergie mécanique spécifique et l'amélioration de l'efficacité de pressage n'est pas entièrement satisfaisante, au regard des résultats obtenus avec les profils 1 à 6, et en particulier 3 et 5, qui conduisent aux plus faibles teneurs en huile résiduelle dans le tourteau ( $T_{Ts}$  voisine de 19% pour les profils 3 et 5) pour une énergie mécanique spécifique faible (voisine de 100 W.h/kg), effectivement avec des contre-filets à plus grand pas. La séparation des contre-filets en deux éléments a donc un effet tout aussi important sur l'efficacité de pressage que la réduction de leur pas.

Ce résultat pourrait être lié au fait que le second contre-filet défini en aval du premier une zone fermée dans laquelle la pression augmente et favorise la compression exercée sur la matière dans le premier contre-filet, tout en y augmentant aussi probablement son temps de séjour (Figure II.12). L'augmentation de l'énergie mécanique spécifique observée avec les contre-filets à pas réduit ne serait alors pas seulement due à l'augmentation de l'énergie consommée par compression, mais aussi à celle liée aux frottements solide/solide et par "dissipation visqueuse". En effet, les travaux menés sur la déstructuration thermo-mécanique en extrudeur bi-vis du tourteau de tournesol ont montré que pour des énergies mécaniques spécifiques plus faibles, et des profils de vis voisins, les protéines globulaires de tournesol sont dénaturées et se réagrégent avec les fibres (Rouilly, 2002). Ce phénomène de changement de structure des protéines lors du traitement d'extrusion a aussi été observé par d'autres auteurs (Arêas, 1992; Micard *et al.*, 2001) et contribue à la consommation d'énergie mécanique. Ce phénomène pourrait donc se produire lors du pressage des graines en extrudeur bi-vis (Figure II.13), d'autant plus que la division de la matière dans la zone de préparation sera importante (séquence de malaxeurs DM-BB-BB), que la longueur de contre-filets sera grande (profils 7 et 9 : deux CF1C-25 accolés, EMS plus élevée > 120 W.h/kg) ou qu'un contre-filet (CF1C-15) à pas réduit sera présent (EMS : 165 à 189 W.h/kg). Mais cette transformation de la structure de la matière, et en particulier des protéines, se traduit par une modification de sa texture et tend à rendre plus facile son écoulement. L'intensification des contraintes de cisaillement dans un contre-filet plus long ou à plus faible pas se traduirait alors par une plus grande facilité d'écoulement de la matière à travers ce



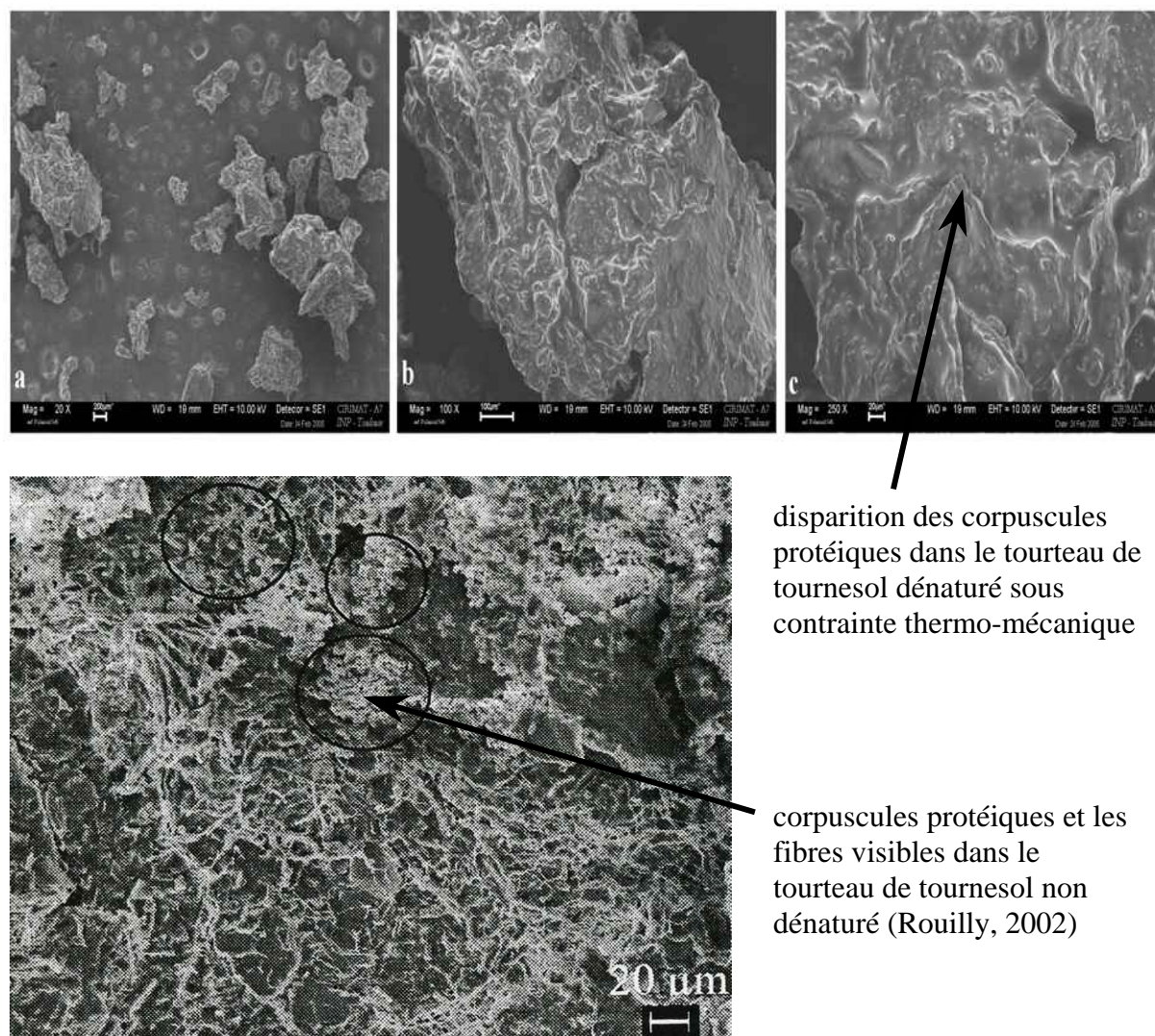
**FIGURE II.12.** Photos des zones du profil de vis avec la séquence de contre-filets C1F-CF1C-C1F-CF1C

contre-filet, donc un bouchon dynamique moins "solide" et une compression plus faible. Par contre, l'établissement d'une contre pression en aval du contre-filet, de moindre longueur donc exerçant un moindre effet de cisaillement, ralentirait la progression de la matière et permettrait d'exercer sur elle une plus forte compression. Cette hypothèse expliquerait aussi l'importance de la distance entre les contre-filets : un écartement trop faible (profils 1 et 4) favorisant plus une augmentation du temps de séjour sous cisaillement dans le premier contre-filet, et donc une plus forte déstructuration de la matière, alors qu'un écartement plus important serait plus favorable à l'établissement d'une contre pression, sous moindre cisaillement.

Remarquons que la pression établie dans la zone fermée par les deux contre-filets sera aussi sensible au pas des vis à pas direct installées entre ces deux contre-filets : un pas de vis



plus faible conduisant à une pression exercée sur le second contre-filet plus élevée. Par ailleurs, un autre facteur semble avoir une influence significative sur l'efficacité de pressage : la distance du contre-filet à la zone de filtration. Ainsi un fort éloignement d'un seul contre-filet (profil 12) conduit à l'énergie mécanique spécifique élevée (EMS : 168 W.h/kg) mais un pressage moins efficace ( $T_{Ts}$  : 22.2%).



**FIGURE II.13.** Observations du tourteau de tournesol dénaturé par microscopie électronique (a : 20x, b : 100x, c : 250x) obtenu du pressage d'huile des graines en extrudeur bi-vis type CLEXTRAL BC 45 équipé du profil 5 (60 rpm, 80°C, 24 kg/h) par comparaison au tourteau de tournesol non dénaturé

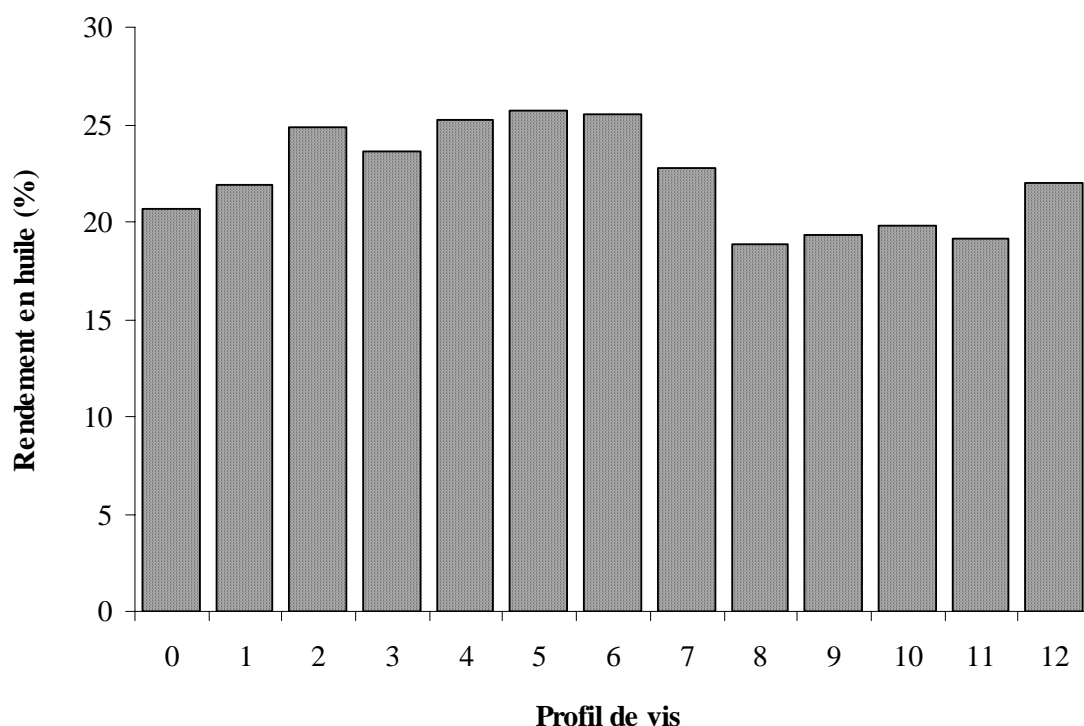
Si la teneur en huile résiduelle du tourteau est un bon indicateur de l'efficacité de pressage des graines, elle ne permet pas cependant de préjuger du rendement en huile récupérée. En effet, rappelons que la mise en œuvre des contre-filets à pas réduit CF1C-15 se traduit aussi par l'entraînement d'une plus forte proportion de fines particules avec le filtrat (Figure II.9, profil 8 : 36% de teneur en pied dans le filtrat) d'autant plus sensible que la zone de préparation des graines favorise le broyage des graines (Figure II.9, profil 11 : 39% de teneur en pied dans le filtrat). Ainsi, l'efficacité de pressage et mais aussi la répartition granulométrique à l'entrée de la zone de filtration auront une grande influence sur le rendement en huile séparée du filtrat.

### **II.1.3. Influence du profil de vis sur le rendement et la qualité de l'huile séparée du filtrat**

Le rendement en huile séparée par centrifugation du filtrat est exprimé par rapport à la graine brute traitée. La comparaison des résultats obtenus pour les différents profils de vis (Figure II.14) confirme bien que l'entraînement d'une forte proportion de fines particules dans le filtrat se traduit par des rendements plus faibles, limités à 19 - 23% (profils 7 à 12) correspondant à 46 - 56% de la quantité d'huile théoriquement extractible. Ces résultats peuvent cependant être améliorés par une meilleure séparation des solides. La récupération de cette fraction d'huile entraînée avec le solide représenterait un gain de 20 à 45% d'huile, portant le rendement en huile à 26 - 28% par rapport à la graine traitée, soit 62 à 68% de l'huile extractible.

Une première amélioration serait bien sûr de diminuer le diamètre des orifices du filtre à une valeur de 0.5 mm, équivalente à l'espacement des barreaux dans les filtres des presses mono-vis.

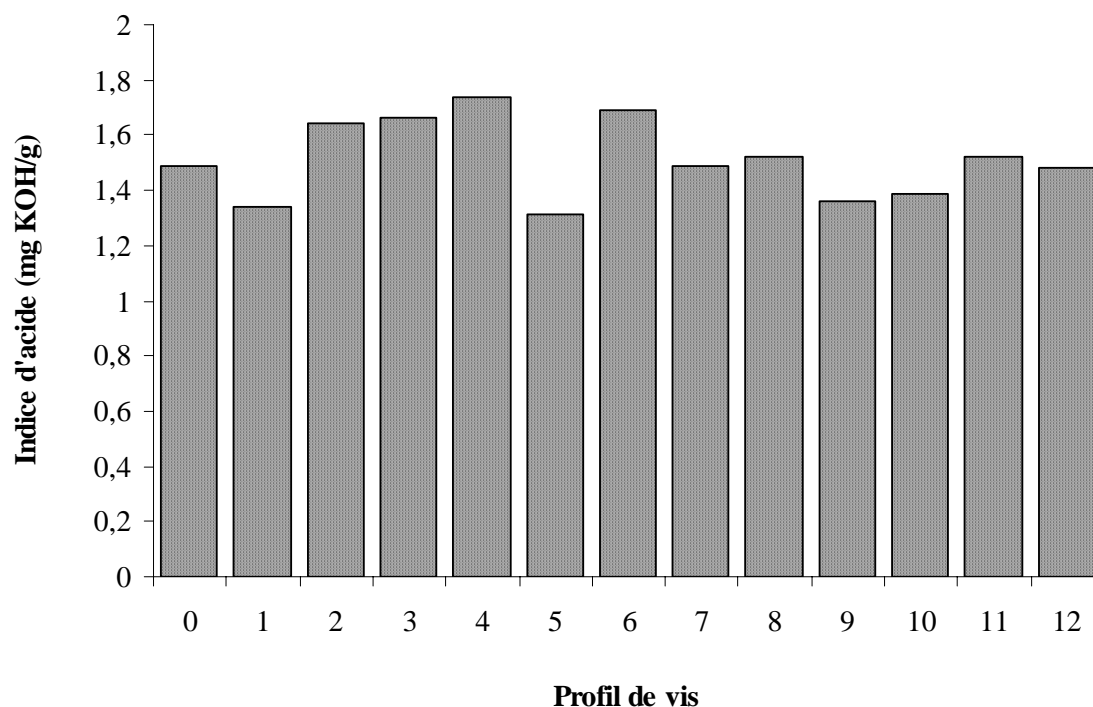
Cependant, même avec les modules de filtration utilisés (diamètre des trous de 1 mm), les rendements par rapport à la graine peuvent déjà être supérieurs à 25% par rapport à la graine traitée, soit plus de 60% de l'huile extractible. Le choix du profil 5 permet de limiter la génération de fines particules dans la zone de préparation des graines et donc limite la proportion de solide entraîné avec le filtrat (8% de solide). Une bonne efficacité de pressage est alors obtenue pour une énergie mécanique spécifique limitée à 100 W.h/kg. La teneur en huile du tourteau est alors de 19%, et l'amélioration de la séparation du solide dans le filtrat permettrait d'atteindre des rendements de 63% par rapport à l'huile extractible.



**FIGURE II.14.** Influence des profils de vis de l'extrudeur bi-vis type CLEXTRAL BC 45 sur le rendement en huile séparée par centrifugation par rapport à la graine introduite  $R_G$  lors du pressage des graines de tournesol oléique

L'analyse des indices d'acide des huiles séparées par centrifugation du filtrat (Figure II.15) montre que les conditions opératoires choisies, quel que soit le profil, ne favorisent pas l'hydrolyse des triglycérides. L'indice d'acide, qui reste inférieur à 1.75 mg de KOH/g d'huile, est proche de 1.30 pour le profil conduisant au meilleur rendement. Les huiles se caractérisent bien sûr par une teneur élevée en acide oléique mais aussi par une faible teneur en phospholipides (0.05% quand une huile brute de tournesol en contient jusqu'à 1.5% (Gunstone, 2000)), associée à une teneur en tocophérols relativement élevée (Tableau II.3). Ces caractéristiques sont favorables pour la stabilité de l'huile et dans la perspective de son raffinage.

C'est donc le profil de vis n° 5 qui a été retenu dans un premier temps pour étudier l'influence des variables opératoires sur l'efficacité de pressage et le rendement en huile séparée.



**FIGURE II.15.** Indice d'acides des huiles séparées par centrifugation des filtrats obtenus par pressage des graines de tournesol oléique en extrudeur bi-vis type CLEXTRAL BC 45

## II.2. INFLUENCE DES VARIABLES OPERATOIRES TEMPERATURE, VITESSE DE ROTATION DES VIS ET DEBIT D'ALIMENTATION EN GRAINE

La température de consigne, le débit d'alimentation en graine et la vitesse de rotation des vis sont trois variables opératoires susceptibles d'agir sur l'efficacité de pressage dans l'extrudeur bi-vis. Pour étudier leur influence, le profil 5 a été retenu. Outre les réponses précédemment étudiées, l'énergie thermique consommée est mesurée, la température de sortie du filtrat et du tourteau est mesurée à la sortie de l'extrudeur, et les temps moyens de séjour sont déterminés par traçage coloré pour le filtrat et le tourteau :

Une quantité connue (5 gr) de graines colorées à l'érythrosine est introduite en un coup dans l'extrudeur en fonctionnement. Le filtrat et le tourteau sont alors collectés par fraction toutes les 10 secondes. Le tourteau est séché (105°C, 24 h) et homogénéisé par broyage, puis étalé en couche uniforme dans des boîtes de pétri. L'intensité de la coloration rouge est mesurée directement sur le solide et le liquide par spectrophotocolorimétrie. Le principe de cette méthode est décrit dans l'annexe 4.

Le lot de graines utilisé pour ces essais est du type oléique, d'une teneur en huile de 39.5% et en eau de 7.1%.

**TABLEAU II.3.** Caractérisation d'huiles séparées par centrifugation du filtrat obtenu par pressage de graines de tournesol oléique en extrudeur bi-vis type CLEXTRAL BC 45

Caractéristiques	Profil 0	Profil 5	Références	Nos travaux <sup>e</sup>	Huile raffinée <sup>f</sup>
Indice d'acide (mg KOH/g)	1.49	1.31	/	1.56-1.88	0.6
Acide gras libre (%)	0.75	0.66	2 max. <sup>a</sup>	/	0.1 max
Indice d'iode (mg iode/100 g)	82.84	82.44	110-143 <sup>a</sup>	81.9-90.3	90-143
Indice de saponification (mg KOH/g)	202.3	214.8	188-194 <sup>a</sup>	/	188-194
Phosphore (mg/kg)	20.10±0.82	16.91±0.89	/	48-181	/
Phospholipides (mg/kg)	603.0±24.6	507.3±26.7	1500 <sup>b</sup>	/	/
Tocophérol (µg/g) :			440-1200 <sup>c</sup>	/	/
• α-tocophérol	721.35	956.52	91-97*	/	/
• β-tocophérol	20.07	26.20	3-6*	/	/
• γ-tocophérol	3.41	5.10	≤ 2*	/	/
Acides gras (%) :					
• Acide myristique (C14:0)	0.04	0.00	/	/	/
• Acide palmitique (C16:0)	3.07	3.53	2.5-4.0 <sup>d</sup>	/	/
• Acide stéarique (C18:0)	3.74	3.61	3.5-4.1 <sup>d</sup>	/	/
• Acide oléique (C18:1)	85.42	84.99	84.8-88.7 <sup>d</sup>	88-90	/
• Acide linoléique (C18:2)	5.42	5.68	2.7-5.7 <sup>d</sup>	/	/
• Acide linoléique (C18:3)	0.02	0.00	1 max. <sup>a</sup>	/	/
• Acide arachidique (C20:0)	0.29	0.30	/	/	/
• Acide eicosénoïque (C20:1)	0.11	0.17	/	/	/
• Acide behénique (C22:0)	1.50	1.29	/	/	/
• Acide lignocérique (C24:0)	0.39	0.42	/	/	/

\* en % de totaux tocophérols

<sup>a</sup>Campbell (1983)<sup>b</sup>Gunstone (2000)<sup>c</sup>Karleskind (1996)<sup>d</sup>Izquierdo *et al.* (2002)<sup>e</sup>Lacaze-Dufaure (1998)<sup>f</sup>Anonyme (2004)

### II.2.1. Influence de la température

Les résultats obtenus pour une augmentation de la température de 80 à 120°C, à vitesse de rotation des vis (60 rpm) et débit d'alimentation des graines (24 kg/h) fixés sont rassemblés dans le tableau II.4.

Une première remarque s'impose par comparaison avec les résultats obtenus précédemment avec le premier lot de graine, dans des conditions opératoires identiques et le même profil de vis (Tableau II.1, profil de vis n° 5). Si le rendement calculé par rapport à l'huile résiduelle dans le tourteau reste voisin ( $R_T$  : 67.9% pour le premier lot de graine et 66.6% pour le second lot de graine), le rendement en huile séparée est nettement plus faible avec le nouveau lot de graine ( $R_G$  : 19.6%,  $R_H$  : 49.7%) qu'avec le précédent ( $R_G$  : 25.7%,  $R_H$  : 62.6%). Ce résultat est lié à l'entraînement d'une nettement plus grande proportion de particules dans le filtrat avec le second lot de graine ( $T_P$  : 17%) qu'avec le premier ( $T_P$  : 8%), bien que l'efficacité de pressage soit très proche ( $T_{Ts}$  : 21.3 et 19.7%). Ceci souligne l'importance du facteur qualité de la graine sur le rendement en huile séparée : les teneurs en huile et en eau du second lot de graine sont plus faibles, elles ne proviennent pas de la même campagne de récolte et leur durée de stockage a été plus longue (environ 6 mois). Etant plus friables, la préparation des graines dans la première zone de l'extrudeur génère une plus grande proportion de fines particules qui sont entraînées au filtrat. Nous reviendrons sur ce facteur qualité de graine dans la suite de notre travail.

Mais pour ce nouveau lot de graine, il apparaît que l'augmentation de la température favorise légèrement le rendement en huile séparée après centrifugation (Figure II.16). Cette augmentation peut être attribuée au fait que la teneur en pied dans le filtrat diminue de 17 à 10%, probablement du fait d'une meilleure plastification de la matière et en particulier des protéines, qui rend la graine moins friable dans la zone de préparation.

Une autre hypothèse, formulée par plusieurs auteurs dans le cas des procédés classiques de pressage des graines (Karleskind, 1996; Singh *et al.*, 2002) serait que l'élévation de température favorise la fluidité de l'huile, la destruction des cellules contenant les gouttelettes lipidiques, la coagulation des protéines et la diminution de l'humidité des graines, rendant plus facile la diffusion de la phase liquide dans le support solide. Mais une autre étude a aussi montré que l'expression d'huile à haute température augmente la teneur résiduelle en huile du tourteau, à cause de la réduction de la plasticité des graines (Wiesenborn *et al.*, 2001). Selon Lanoisellé (1994) l'augmentation de la température, d'une part, tend à diminuer la viscosité de l'huile et donc à favoriser son écoulement dans les plasmodesmes des parois cellulaires,

**TABLEAU II.4.** Influence de la température sur l'expression des huiles de graines de tournesol oléique en extrudeur bi-vis type CLEXTRAL BC 45 équipé du profil 5

T (°C)	S <sub>S</sub> (rpm)	Q <sub>G</sub> (kg/h)	Q <sub>F</sub> (kg/h)	T <sub>F</sub> (%)	T <sub>P</sub> (%)	t <sub>F</sub> (°C)	Q <sub>T</sub> (kg/h)	T <sub>H2O</sub> (%)	T <sub>Ts</sub> (%)	t <sub>T</sub> (°C)	R <sub>G</sub> (%)	R <sub>H</sub> (%)	R <sub>T</sub> (%)	I (A)	EMS (W.h/kg)	ETS (W.h/kg)	TMS <sub>L</sub> (s)	TMS <sub>S</sub> (s)
80	60	25.73	6.08	83	17	42	17.50	9.25	21.34	65	19.6	49.7	66.6	53/55	91.7	10.5	90	117
100	60	25.14	5.99	87	13	52	17.48	7.99	21.50	72	20.7	52.5	65.1	50/56	92.3	99.4	95	122
120	60	24.35	5.96	90	10	63	17.12	3.65	23.46	87	22.0	55.8	59.7	58/62	107.6	102.3	89	122

T : température de consigne des modules chauffants

S<sub>S</sub> : vitesse de rotation des vis

Q<sub>G</sub> : débit d'alimentation en graine, valeur mesurée (consigne du doseur volumétrique : 24 kg/h)

Q<sub>F</sub> : débit de filtrat

T<sub>F</sub> : teneur en huile du filtrat

T<sub>P</sub> : teneur en pied du filtrat

t<sub>F</sub> : température de sortie du filtrat

Q<sub>T</sub> : débit de tourteau

T<sub>H2O</sub> : teneur en eau du tourteau

T<sub>Ts</sub> : teneur en huile résiduelle du tourteau sec

t<sub>T</sub> : température de sortie du tourteau

R<sub>G</sub> : rendement en huile séparée par rapport à la graine introduite

R<sub>H</sub> : rendement en huile séparée par rapport à l'huile introduite

R<sub>T</sub> : rendement en huile exprimée calculé par rapport au tourteau

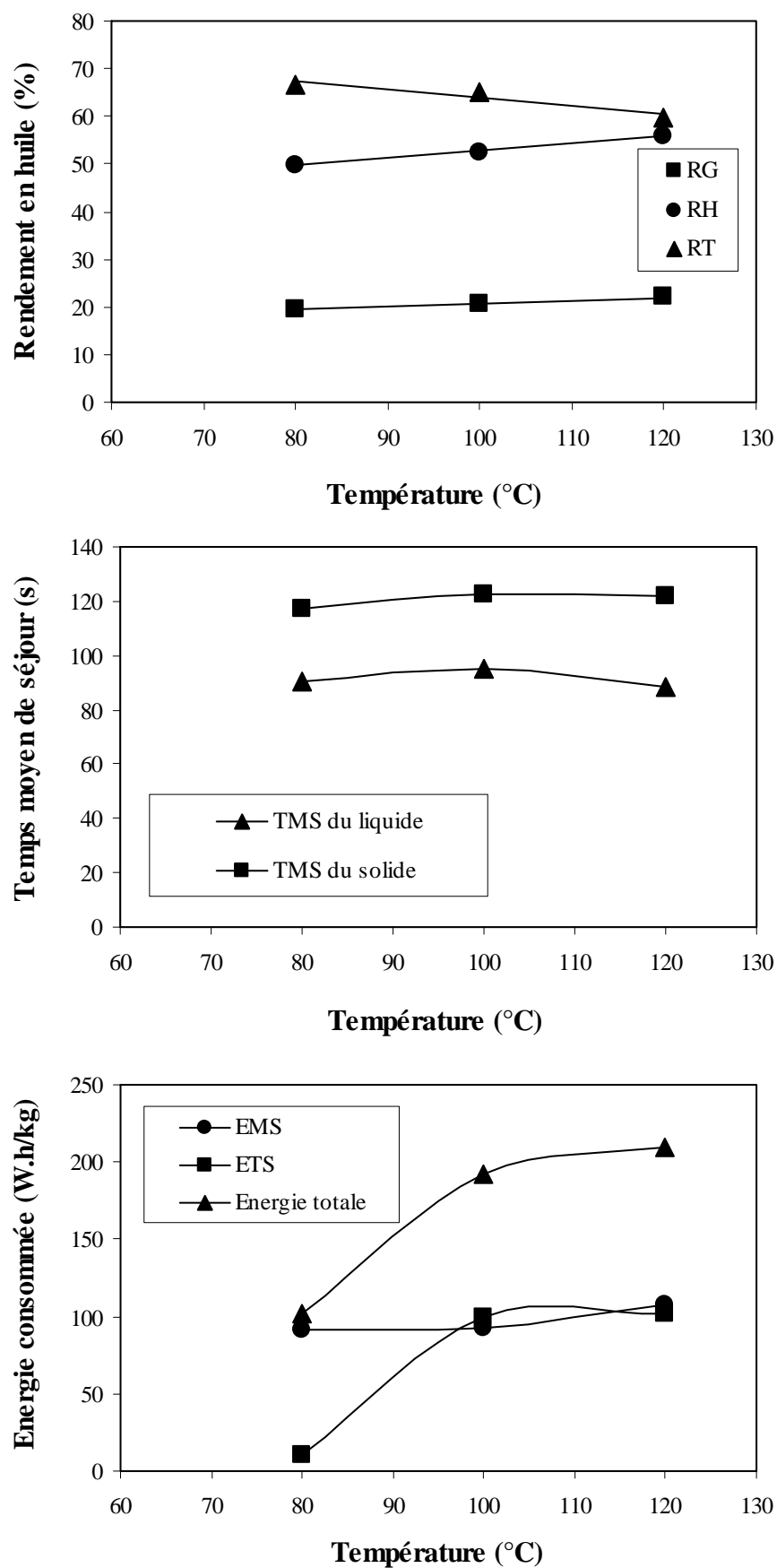
I : ampérage du courant consommé par le moteur

EMS : Energie Mécanique Spécifique

ETS : Energie Thermique Spécifique

TMS<sub>L</sub> : Temps Moyen de Séjour du liquide

TMS<sub>S</sub> : Temps Moyen de Séjour du solide



**FIGURE II.16.** Influence de la température sur l'expression d'huile de tournesol oléique en extrudeur bi-vis type CLEXTRAL BC 45 équipé du profil 5



mais d'autre part elle tend à accroître la mobilité des biopolymères des parois cellulaires et à modifier leur état conformationnel (augmentation des zones amorphes) et donc à augmenter la résistance à l'écoulement dans les plasmodesmes.

Dans notre cas, la teneur en huile résiduelle du tourteau augmente effectivement de 21.3 à 23.5% lorsque la température augmente de 80 à 120°C, traduisant une moins bonne efficacité de pressage. L'effet de la température sur la viscosité de l'huile pourrait alors effectivement expliquer la légère diminution du temps moyen de séjour du liquide observée à 120°C (Figure II.16). Par contre, l'effet de l'augmentation de température sur le temps moyen de séjour du solide et sur l'énergie mécanique consommée est faible. Et en accord avec Wiesenborn *et al.* (2001) ce serait surtout la moindre plasticité de la matière, liée à la perte en eau à haute température ( $T_{H_2O}$  : 3.7% pour le tourteau à 120°C) qui serait responsable de la moindre efficacité de pressage. Rappelons cependant que l'élévation de température dans la zone de préparation des graines semble augmenter leur plasticité et donc diminuer leur friabilité, ce qui limite la génération de fines particules par effet de broyage ( $T_P$  : 17% à 80°C et 10% à 120°C).

Par ailleurs, le gain de rendement en huile se fait au prix d'une augmentation d'énergie totale consommée, non du fait de l'énergie mécanique spécifique qui reste peu sensible à la variation de la température, mais à cause de l'augmentation de température. A une consigne de 80°C, l'apport en énergie thermique est très faible, l'auto-échauffement de la matière étant suffisant pour atteindre la température de consigne. Alors que pour élever la température à 100 et 120°C, un apport d'énergie thermique est nécessaire, se traduisant aussi par un séchage partiel du tourteau dont la teneur en eau diminue.

Du point de vue de la qualité de l'huile séparée (Tableau II.5), la composition en acide gras reste bien sûr dominée par l'acide oléique (85%), sans effet significatif d'une augmentation de la température sur la répartition des autres acides gras, ni surtout sur l'indice d'acide. De même les indices d'iode et de saponification sont peu affectés. Par contre, l'augmentation de température semble favoriser l'entraînement de tocophérols, et surtout celles des phospholipides dont la teneur double entre 80 et 120°C. Ce dernier résultat est cohérent avec l'effet de la température sur la coagulation des protéines membranaires et la libération des phospholipides associés (Karleskind, 1996; Lacaze-Dufaure *et al.*, 1999a).

**TABLEAU II.5.** Caractérisation des huiles séparées par centrifugation du filtrat obtenu par pressage des graines de tournesol oléique en extrudeur bi-vis type CLEXTRAL BC 45 équipé du profil 5 à différentes températures

Caractéristiques	Unité	Température (°C)		
		80	100	120
Indice d'acide	mg KOH/g	1.49	1.57	1.54
Indice d'iode	mg iode/100 g	84.19	82.15	82.97
Indice de saponification	mg KOH/g	168.30	166.70	164.50
Phosphore	mg/kg	15.81 ± 0.83	24.27 ± 0.26	38.56 ± 0.09
Phospholipides	mg/kg	474.5 ± 25.0	728.2 ± 7.7	1156.7 ± 2.6
Tocophérol :				
• $\alpha$ -tocophérol	µg/g	710.78	760.86	818.56
• $\beta$ -tocophérol	µg/g	19.33	20.49	23.00
• $\gamma$ -tocophérol	µg/g	3.51	3.66	4.19
Acides gras :				
• Acide palmitique (C16:0)	%	3.81	3.87	3.80
• Acide stéarique (C18:0)	%	3.66	3.62	3.65
• Acide oléique (C18:1)	%	85.57	85.38	85.30
• Acide linoléique (C18:2)	%	5.14	5.08	5.21
• Acide arachidique (C20:0)	%	0.23	0.32	0.23
• Acide eicosanoïque (C20:1)	%	0.20	0.21	0.31
• Acide behénique (C22:0)	%	1.09	1.19	1.10
• Acide lignocérique (C24:0)	%	0.29	0.34	0.39

### II.2.2. Influence de la vitesse de rotation des vis

Les résultats obtenus pour une augmentation de la vitesse de rotation des vis de 60 à 200 rpm à température et débit d'alimentation en graine fixés (80°C, 24 kg/h) sont rassemblés dans le tableau II.6.

Globalement, et en accord avec les résultats décrits par plusieurs auteurs (Vadke et Sosulski, 1988; Guyomard, 1994; Lacaze-Dufaure, 1998; Lacaze-Dufaure *et al.*, 1999a), l'augmentation de la vitesse de rotation des vis diminue le rendement en huile séparée et augmente la teneur en huile résiduelle du tourteau (Figure II.17). Ce résultat est bien sûr

**TABLEAU II.6.** Influence de la vitesse de rotation des vis sur l'expression des huiles de graine de tournesol oléique en extrudeur bi-vis type CLEXTRAL BC 45 équipé du profil 5

T (°C)	S <sub>S</sub> (rpm)	Q <sub>G</sub> (kg/h)	Q <sub>F</sub> (kg/h)	T <sub>F</sub> (%)	T <sub>P</sub> (%)	t <sub>F</sub> (°C)	Q <sub>T</sub> (kg/h)	T <sub>H2O</sub> (%)	T <sub>Ts</sub> (%)	t <sub>T</sub> (°C)	R <sub>G</sub> (%)	R <sub>H</sub> (%)	R <sub>T</sub> (%)	I (A)	EMS (W.h/kg)	ETS (W.h/kg)	TMS <sub>L</sub> (s)	TMS <sub>S</sub> (s)
80	60	25.73	6.08	83	17	42	17.50	9.25	21.34	65	19.6	49.7	66.6	53/55	91.7	10.5	90	117
80	100	25.94	5.26	86	14	40	18.90	8.27	25.74	66	17.4	44.2	56.4	33/35	95.6	12.7	68	83
80	150	26.18	5.22	86	14	40	18.76	8.49	25.66	68	17.2	43.5	57.4	33/34	139.8	15.7	59	73
80	200	23.50	3.54	83	17	40	18.88	7.20	27.50	70	12.5	31.7	48.0	30/31	188.9	8.5	53	68

T : température de consigne des modules chauffants

S<sub>S</sub> : vitesse de rotation des vis

Q<sub>G</sub> : débit d'alimentation en graine, valeur mesurée (consigne du doseur volumétrique : 24 kg/h)

Q<sub>F</sub> : débit de filtrat

T<sub>F</sub> : teneur en huile du filtrat

T<sub>P</sub> : teneur en pied du filtrat

t<sub>F</sub> : température de sortie du filtrat

Q<sub>T</sub> : débit de tourteau

T<sub>H2O</sub> : teneur en eau du tourteau

T<sub>Ts</sub> : teneur en huile résiduelle du tourteau sec

t<sub>T</sub> : température de sortie du tourteau

R<sub>G</sub> : rendement en huile séparée par rapport à la graine introduite

R<sub>H</sub> : rendement en huile séparée par rapport à l'huile introduite

R<sub>T</sub> : rendement en huile exprimée calculé par rapport au tourteau

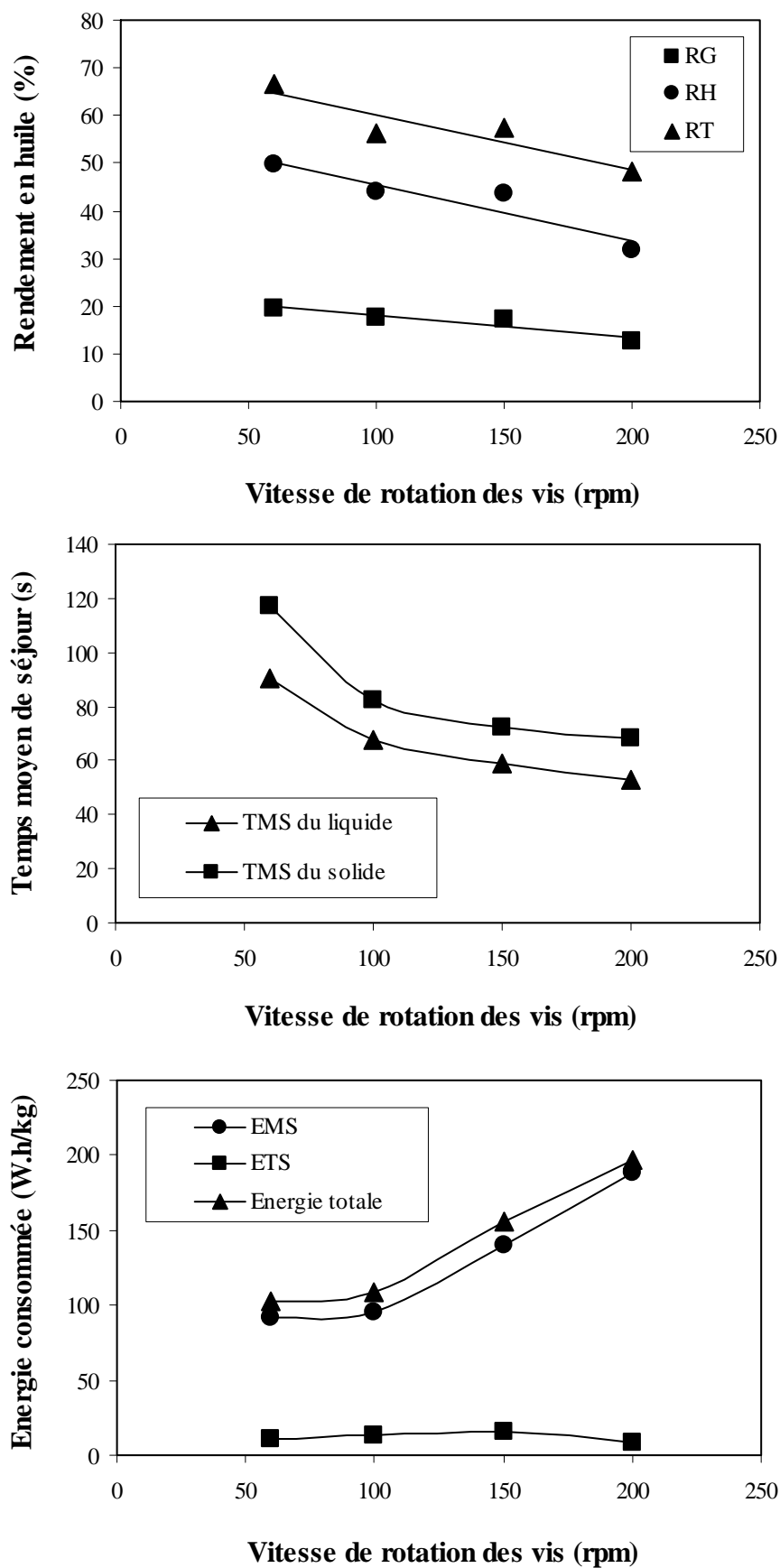
I : ampérage du courant consommé par le moteur

EMS : Energie Mécanique Spécifique

ETS : Energie Thermique Spécifique

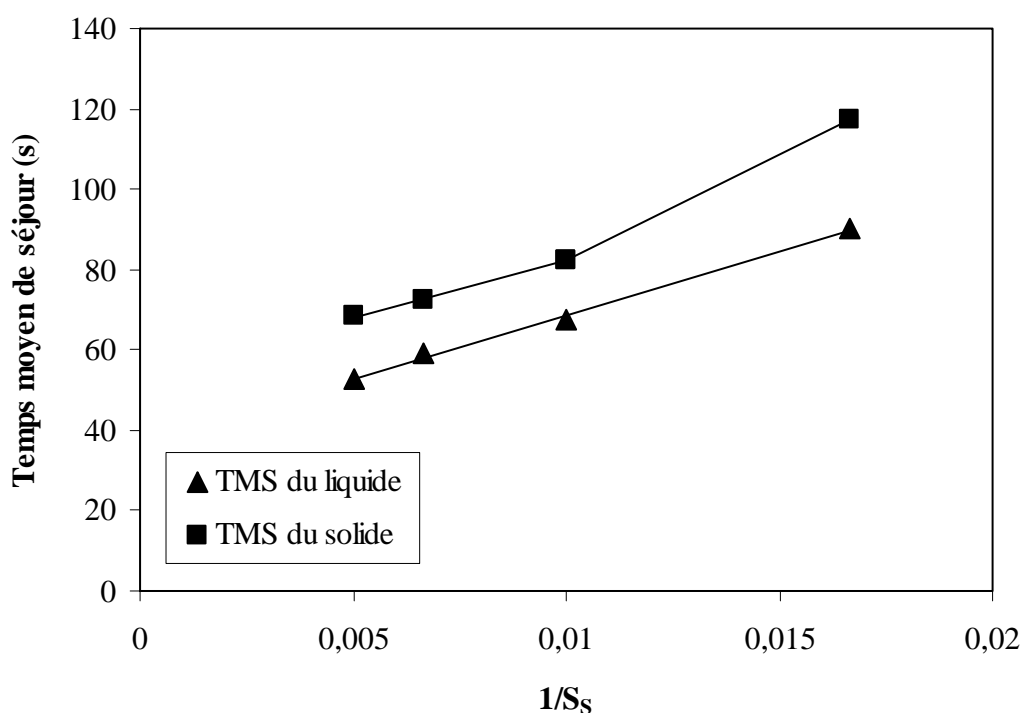
TMS<sub>L</sub> : Temps Moyen de Séjour du liquide

TMS<sub>S</sub> : Temps Moyen de Séjour du solide



**FIGURE II.17.** Influence de la vitesse de rotation des vis sur l'expression d'huile de tournesol oléique en extrudeur bi-vis type CLEXTRAL BC 45 équipé du profil 5

corrélable à la diminution du temps moyen de séjour dans l'extrudeur, observée pour la phase liquide et la phase solide. Comme l'ont montré plusieurs auteurs, la vitesse de rotation des vis agit sur le taux de remplissage de l'extrudeur, et le temps moyen de séjour de la matière est, dans le cas d'un phénomène de convoyage simple, inversement proportionnel à la vitesse de rotation des vis (Gogoi et Yam, 1994; N'Diaye, 1996; Ruyck, 1997; N'Diaye et Rigal, 2000). Bien que cette corrélation ne soit pas aussi simple dans le cas des éléments restrictifs (Prat, 1998), il apparaît que le temps moyen de séjour de la phase liquide est effectivement proportionnel à  $1/S_s$  ( $1/\text{vitesse de rotation des vis}$ ) dans notre cas (Figure II.18).



**FIGURE II.18.** Evolution des temps moyens de séjour des phases liquide et solide en fonction de  $1/S_s$  dans l'extrudeur bi-vis type CLEXTRAL BC 45 équipé du profil 5 pour l'expression d'huile de tournesol oléique

Sous les hypothèses simplificatrices suivantes :

- le liquide, c'est à dire l'huile, et le solide, c'est à dire la fraction non lipidique des graines, sont convoyés avec la même vitesse dans l'extrudeur jusqu'au premier contre-filet où s'exerce le pressage (rappelons que l'huile n'est pas exprimée dans les malaxeurs)
- et que, comme l'ont montré plusieurs auteurs (N'Diaye, 1996; Gogoi *et al.*, 1996b; Gautam et Choudhury, 1999b), la contribution au temps de séjour de la matière dans l'extrudeur est la plus forte dans les contre-filets,

il est alors raisonnable de supposer que le temps moyen de séjour mesuré pour la phase liquide traduit effectivement la durée du pressage. La diminution de la vitesse de rotation des vis augmente le temps de pressage et donc le rendement en huile exprimée.

Cependant, l'analyse de l'évolution du temps moyen de séjour pour le solide et de celle de l'énergie mécanique spécifique consommée apporte d'autres informations. En effet, dans l'intervalle 60 - 100 rpm ( $1/S_s$  : 0.0166 à 0.01), l'énergie mécanique spécifique consommée reste constante, ce qui pourrait traduire que l'énergie de compression est identique. Dans ce même intervalle, le temps moyen de séjour du solide mesuré en sortie de l'extrudeur diminue aussi fortement avec la vitesse de rotation des vis. Par contre, au delà de 100 rpm, ce temps moyen de séjour décroît en fonction de  $1/S_s$  avec une pente plus faible, alors que ce n'est pas le cas pour le liquide. Cette différence de comportement pour les deux phases souligne que l'effet de la vitesse de rotation des vis concerne alors surtout la phase solide, en aval du premier contre-filet, le liquide étant séparé au niveau du filtre en amont de celui-ci. Simultanément, l'énergie mécanique spécifique augmente considérablement avec la vitesse de rotation des vis croissante à partir de 100 rpm (Figure II.17). Ces résultats pourraient traduire le changement de structure de la phase solide sous contrainte de cisaillement croissante (Rouilly, 2002) du fait de l'augmentation de la vitesse de rotation des vis. Dans le premier contre-filet et la zone aval, la matière se fluidifie et s'échauffe plus fortement, comme en témoigne la diminution de la teneur en eau du tourteau observée et l'augmentation de sa température mesurée en sortie de l'extrudeur (Tableau II.6,  $T_{H_2O}$  : 9.3%  $t_T$  : 65°C à 60 rpm et 7.2%  $t_T$  : 70°C à 200 rpm). A fort cisaillement, la phase solide s'écoule plus facilement à travers le premier contre-filet, ce qui diminue l'efficacité de pressage. Mais le remplissage de la zone entre les contre-filets augmente, et le temps de séjour du solide y est plus élevé. En effet, entre les deux contre-filets, qui définissent une zone fermée de l'extrudeur de volume défini  $V_e$ , la matière subit le double effet du cisaillement et de la compression. Dans de telles conditions de contrainte thermo-mécanique, une partie de la matière, et plus spécifiquement la fraction protéique, se transforme et sa masse volumique  $\rho_s$  augmente (Peyrat, 2000; Rouilly, 2002). Or le temps moyen de séjour dans les zones remplies de l'extrudeur est directement proportionnel à cette masse volumique :  $\tau = (V_e \times \rho_s)/Q_G$ . Ainsi l'augmentation de la vitesse de rotation des vis en accroissant le cisaillement de la matière provoque aussi l'élévation de la masse volumique du tourteau dans les zones remplies, et contribue à une augmentation du temps de séjour dans l'extrudeur. Ceci expliquerait la moindre pente de la diminution du temps moyen de séjour du solide mesuré en sortie de l'extrudeur avec l'augmentation de la vitesse de rotation des vis, ainsi que l'augmentation de l'énergie mécanique spécifique

consommée, liée à une plus grande consommation d'énergie imputable aux phénomènes de frottement et de "dissipation visqueuse".

La contribution défavorable de l'augmentation du cisaillement, qui fluidifie la matière et favorise son passage à travers le premier contre-filet, et donc diminue l'efficacité de pressage, pourrait être en partie compensée par l'augmentation du taux de remplissage de la zone entre les contre-filets, qui augmente la contre pression en aval du premier contre-filet, favorable elle à l'efficacité de pressage. Ce qui expliquerait les variations observées sur le rendement en huile calculé par rapport à la teneur en huile résiduelle du tourteau (Figure II.17). Mais la tendance reste celle d'une diminution de l'efficacité de pressage par moindre compression de la matière avec l'augmentation de la vitesse de rotation des vis.

L'augmentation de la teneur en phospholipides et de l'indice d'acide de l'huile séparée avec une vitesse de rotation des vis plus élevée (Tableau II.7 : 60 à 100 rpm) traduit bien l'accroissement d'un effet de cisaillement de la matière et d'une plus grande déstructuration des cellules; même si le rendement de pressage est moins élevé, une plus grande proportion de coproduits est entraînée avec les triglycérides. Par contre, au-delà de 100 rpm, l'effet de cisaillement concerne surtout le solide en aval du premier contre-filet et ne contribue plus à la quantité d'huile et de coproduits exprimés, si ce n'est par une diminution de l'efficacité de pressage. Les teneurs en phospholipides et l'acidité de l'huile ne changent pratiquement pas.

### **II.2.3. Influence du débit d'alimentation en graine**

Comme nous l'avons déjà indiqué, pour chaque vitesse de rotation des vis, il existe un domaine de débit d'alimentation en graine pour lequel l'expression de l'huile est possible : en deçà d'une limite inférieure, le bouchon dynamique ne se forme pas car la machine n'est pas assez remplie; au-delà d'une limite supérieure, la machine s'engorge et se bloque.

Les essais d'augmentation du débit de graine ont donc été menés pour deux vitesses de rotation des vis, dans les intervalles limites de fonctionnement de la machine (Tableau II.8). Au-delà de 25 kg/h de débit de graine à 60 rpm de vitesse de rotation, l'expression d'huile n'est plus opérante. L'augmentation de la vitesse de rotation des vis à 100 rpm permet de retrouver un régime stable permettant de collecter l'huile.

Globalement, l'augmentation du débit de graine se traduit par une diminution des rendements en huile. Cette corrélation doit cependant être modulée par le fait que le taux de particule entraînée dans le filtrat, qui agit sur le rendement en huile séparée, et le taux d'huile résiduelle dans le tourteau, qui traduit l'efficacité de pressage, ne suivent pas tout à fait une

**TABLEAU II.7.** Caractérisation des huiles séparées par centrifugation du filtrat obtenu par pressage des graines de tournesol oléique en extrudeur bi-vis type CLEXTRAL BC 45 équipé du profil 5 à différentes vitesses de rotation des vis

Caractéristiques	Unité	Vitesse de rotation des vis (rpm)			
		60	100	150	200
Indice d'acide	mg KOH/g	1.49	1.69	1.69	1.74
Indice d'iode	mg iode/100 g	84.19	84.13	82.11	83.02
Indice de saponification	mg KOH/g	168.30	188.80	178.80	137.90
Phosphore	mg/kg	15.81 ± 0.83	24.75 ± 0.99	24.44 ± 1.71	23.81 ± 1.97
Phospholipides	mg/kg	474.5 ± 25.0	742.6 ± 29.7	733.1 ± 51.2	714.4 ± 59.0
Tocophérol :					
• α-tocophérol	μg/g	710.77	793.12	/	/
• β-tocophérol	μg/g	19.33	21.47	/	/
• γ-tocophérol	μg/g	3.51	4.08	/	/
Acides gras :					
• Acide myristique (C14:0)	%	0.00	0.05	0.00	0.05
• Acide palmitique (C16:0)	%	3.81	3.63	3.43	3.70
• Acide stéarique (C18:0)	%	3.66	3.68	3.62	3.71
• Acide oléique (C18:1)	%	85.57	85.68	85.58	85.54
• Acide linoléique (C18:2)	%	5.14	5.13	5.15	5.13
• Acide arachidique (C20:0)	%	0.23	0.24	0.31	0.23
• Acide eicosanoïque (C20:1)	%	0.20	0.10	0.19	0.09
• Acide behénique (C22:0)	%	1.09	1.18	1.35	1.29
• Acide lignocérique (C24:0)	%	0.29	0.30	0.36	0.26



**TABLEAU II.8.** Influence du débit d'alimentation en graine sur l'expression des huiles de graine de tournesol oléique en extrudeur bi-vis de type CLEXTRAL BC 45 équipé du profil 5

T (°C)	S <sub>S</sub> (rpm)	Q <sub>G</sub> (kg/h)	Q <sub>F</sub> (kg/h)	T <sub>F</sub> (%)	T <sub>P</sub> (%)	t <sub>F</sub> (°C)	Q <sub>T</sub> (kg/h)	T <sub>H2O</sub> (%)	T <sub>Ts</sub> (%)	t <sub>T</sub> (°C)	R <sub>G</sub> (%)	R <sub>H</sub> (%)	R <sub>T</sub> (%)	I (A)	EMS (W.h/kg)	ETS (W.h/kg)	TMS <sub>L</sub> (s)	TMS <sub>S</sub> (s)
80	60	16.68	3.84	86	14	45	11.24	9.07	22.23	63	19.8	50.2	65.5	37/39	99.5	36.0	104	146
80	60	25.73	6.08	83	17	42	17.50	9.25	21.34	65	19.6	49.7	66.6	53/55	91.7	10.5	90	117
80	60	29.00	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/
80	100	25.94	5.26	86	14	40	18.90	8.27	25.74	66	17.4	44.2	56.4	33/35	95.6	12.7	68	83
80	100	29.07	6.56	77	23	43	23.53	7.99	26.45	74	17.4	44.0	50.1	40/41	101.5	32.3	61	76
80	100	48.37	9.44	67	33	48	36.81	8.03	29.47	84	13.1	33.1	47.7	53/55	81.3	10.1	57	64

T : température de consigne des modules chauffants

S<sub>S</sub> : vitesse de rotation des vis

Q<sub>G</sub> : débit d'alimentation en graine, valeur mesurée (consigne du doseur volumétrique : 17, 24, 29 et 48 kg/h)

Q<sub>F</sub> : débit de filtrat

T<sub>F</sub> : teneur en huile du filtrat

T<sub>P</sub> : teneur en pied du filtrat

t<sub>F</sub> : température de sortie du filtrat

Q<sub>T</sub> : débit de tourteau

T<sub>H2O</sub> : teneur en eau du tourteau

T<sub>Ts</sub> : teneur en huile résiduelle du tourteau sec

t<sub>T</sub> : température de sortie du tourteau

R<sub>G</sub> : rendement en huile séparée par rapport à la graine introduite

R<sub>H</sub> : rendement en huile séparée par rapport à l'huile introduite

R<sub>T</sub> : rendement en huile exprimée calculé par rapport au tourteau

I : ampérage du courant consommé par le moteur

EMS : Energie Mécanique Spécifique

ETS : Energie Thermique Spécifique

TMS<sub>L</sub> : Temps Moyen de Séjour du liquide

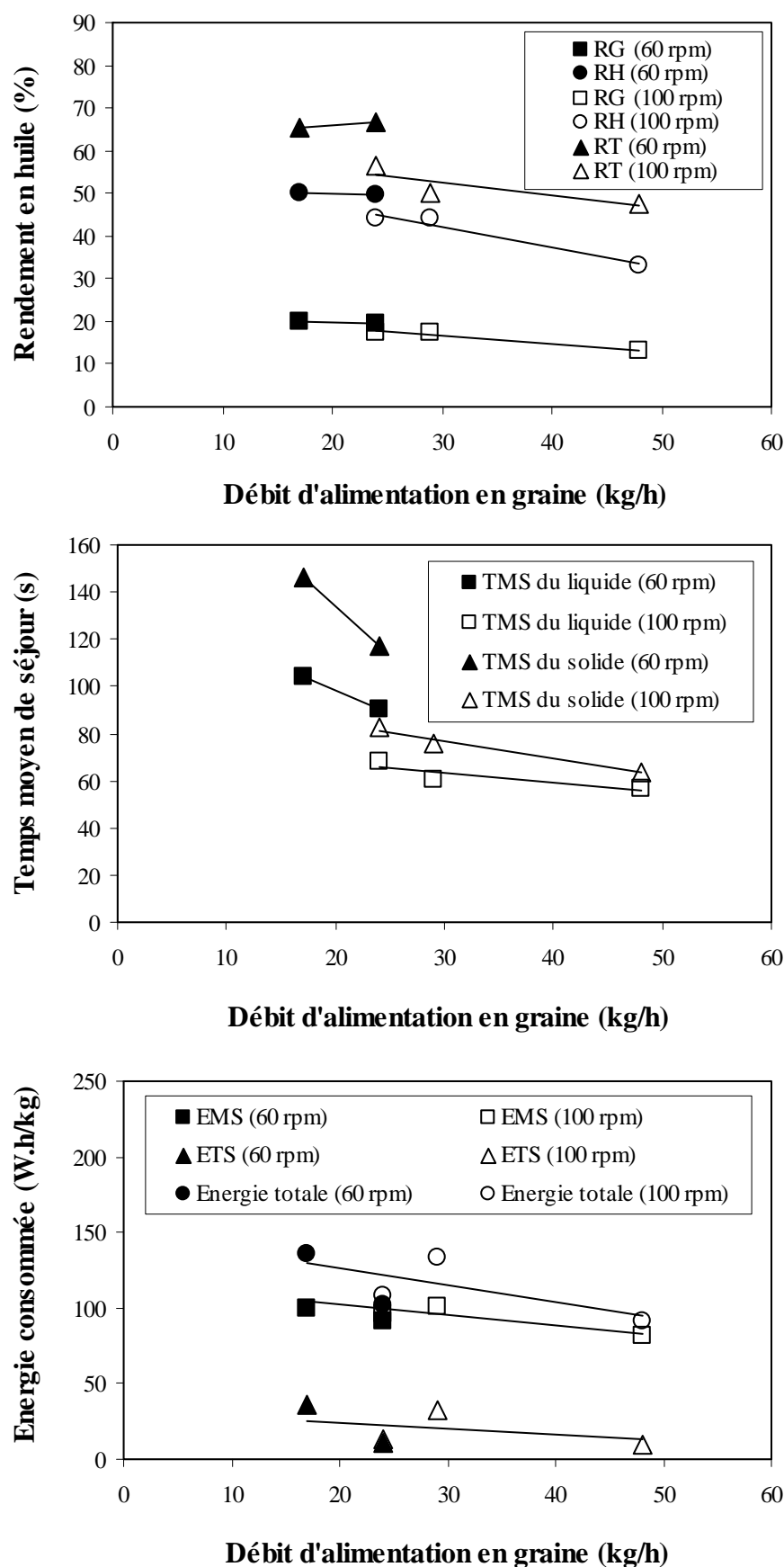
TMS<sub>S</sub> : Temps Moyen de Séjour du solide

même décroissance avec l'augmentation du débit de graine. Mais son effet peut être raisonnablement imputé à la diminution du temps moyen de séjour observée pour le liquide et le solide (Figure II.19).

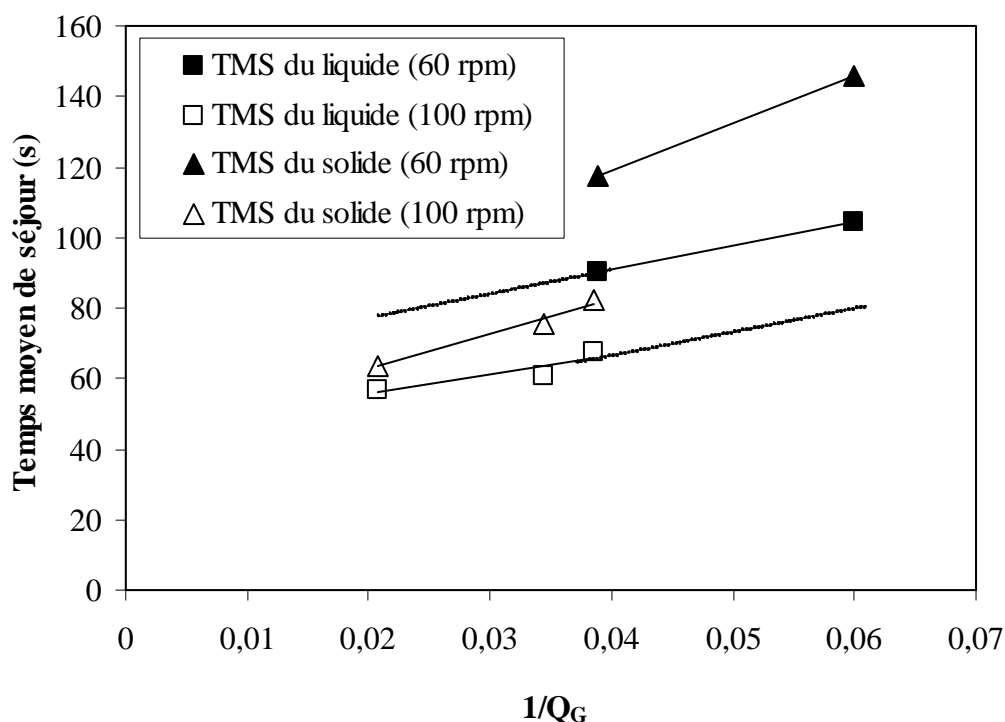
Plusieurs auteurs, dans le cas de l'extrusion de l'amidon (Barres *et al.*, 1990) ou de maïs plante entière (Peyrat, 2000), ont effectivement montré que l'augmentation du débit de solide diminue le temps de séjour du solide. Il en est de même dans cas de l'extraction d'hémicelluloses de bois de peuplier par une solution alcaline, pour la phase liquide séparée (N'Diaye et Rigal, 2000) et la phase solide récupérée (Prat *et al.*, 1999).

Sous les mêmes hypothèses que précédemment émises, pour l'intervalle de vitesse de rotation des vis de 60 à 100 rpm (Paragraphe II.2.2), il est raisonnable de supposer que le temps de séjour mesuré pour la phase liquide, c'est à dire l'huile, traduit effectivement la durée du pressage de la graine préparée dans la première zone de l'extrudeur. Or dans la zone du premier contre-filet, où s'effectue le pressage, le temps moyen de séjour peut être estimé comme le rapport de la masse de matière accumulée dans la zone du contre-filet au débit de graine introduite. L'évolution du temps moyen de séjour du liquide en fonction de  $1/Q_G$  est effectivement quasi linéaire, avec une pente quasiment identique pour les deux vitesses de rotation des vis (Figure II.20). L'écart entre les valeurs de  $TMS_L$  pour ces deux vitesses de rotation des vis est linéairement proportionnel à  $1/S_s$  (0.0166 pour 60 rpm à 0.01 pour 100 rpm) comme montré précédemment. Soulignons que pour l'ensemble de ces essais, aux différents débits de graine, l'énergie mécanique spécifique consommée varie peu, comme dans le cas de l'extraction d'hémicelluloses de bois de peuplier (N'Diaye et Rigal, 2000). Ceci indique que la contribution de l'énergie de compression reste pratiquement constante, et que l'augmentation du débit de graine ne contribue pas de façon aussi significative que l'augmentation des vitesses de rotation des vis, à l'accroissement des phénomènes de consommation d'énergie par frottement et dissipation visqueuse, conduisant à un changement significatif de structure. A l'appui de cette conclusion, remarquons que la pente des variations du temps moyen de séjour du solide dans l'extrudeur en fonction de  $1/Q_G$  varie nettement moins que précédemment vu pour  $1/S_s$ , ce qui peut être interprété par une moindre contribution de l'augmentation de masse volumique de la matière  $[\tau = (V_e \times \rho_s)/Q_G]$  sous l'effet de cisaillement.

L'influence de l'augmentation du débit de graine, sur la qualité des huiles obtenues après centrifugation du filtrat, apparaît plus complexe (Tableau II.9). L'augmentation de la teneur en phospholipides peut cependant être corrélée avec l'augmentation de l'énergie thermique observée pour les essais à 17 kg/h et 60 rpm (36 W.h/kg) et à 29 kg/h et 100 rpm (32 W.h/kg)



**FIGURE II.19.** Influence du débit d'alimentation en graine sur l'expression d'huile de tournesol oléique en extrudeur bi-vis type CLEXTAL BC 45 équipé du profil 5



**FIGURE II.20.** Evolution des temps moyens de séjour des phases liquide et solide en fonction de  $1/Q_G$  dans l'extrudeur bi-vis type CLEXTRAL BC 45 équipé du profil 5 pour l'expression d'huile de tournesol oléique

alors qu'elle reste voisine de 10 W.h/kg pour les autres conditions. Comme nous l'avons montré précédemment (Tableau II.5), l'apport thermique par chauffage des modules serait favorable à la libération des phospholipides. Mais, la qualité de l'huile exprimée reste satisfaite, avec un indice d'acide toujours inférieur à 2 mg de KOH/g d'huile.



En conclusion, l'étude de l'influence du profil de vis de l'extrudeur bi-vis, pour l'expression d'huile de graine de tournesol a mis en évidence :

- l'importance du choix de l'ordre de la séquence des malaxeurs monolobes et bilobes pour la qualité de la préparation des graines dans la première zone de l'extrudeur. Elle permet de réaliser en une seule étape les opérations de broyage, d'aplatissage et de cuisson des graines entières, et d'obtenir une répartition granulométrique propice au pressage, sans générer une trop grande proportion de fines particules susceptibles d'être entraînées.
- l'importance du choix du pas des contre-filets et de leur position dans la seconde zone de l'extrudeur. Elle permet de réaliser le pressage des graines préparées dans la première zone avec une efficacité d'autant plus grande qu'une zone fermée est définie par

**TABLEAU II.9.** Caractérisation des huiles séparées par centrifugation du filtrat obtenu par pressage des graines de tournesol oléique en extrudeur bi-vis type CLEXTRAL BC 45 équipé du profil 5 à différents débits d'alimentation en graine

Caractéristiques	Unité	60 rpm		100 rpm		
		17 kg/h	24 kg/h	24 kg/h	29 kg/h	48 kg/h
Indice d'acide	mg KOH/g	1.49	1.49	1.69	1.44	1.44
Indice d'iode	mg iode/100 g	82.85	84.19	84.13	84.49	84.49
Indice de saponification	mg KOH/g	/	168.30	188.80	160.80	161.00
Phosphore	mg/kg	25.18 ± 0.42	15.81 ± 0.83	24.75 ± 0.99	34.01 ± 0.41	16.22 ± 0.51
Phospholipides	mg/kg	755.3 ± 12.5	474.5 ± 25.0	742.6 ± 29.7	1020.2 ± 12.4	486.5 ± 15.3
Tocophérol :						
• $\alpha$ -tocophérol	µg/g	/	710.78	793.12	/	/
• $\beta$ -tocophérol	µg/g	/	19.33	21.47	/	/
• $\gamma$ -tocophérol	µg/g	/	3.51	4.08	/	/
Acides gras :						
• Acide myristique (C14:0)	%	/	0.00	0.05	0.00	0.00
• Acide palmitique (C16:0)	%	/	3.82	3.63	3.30	3.65
• Acide stéarique (C18:0)	%	/	3.66	3.68	3.70	3.57
• Acide oléique (C18:1)	%	/	85.57	85.68	86.36	86.83
• Acide linoléique (C18:2)	%	/	5.14	5.13	5.09	4.86
• Acide arachidique (C20:0)	%	/	0.23	0.24	0.22	0.26
• Acide eicosanoïque (C20:1)	%	/	0.20	0.10	0.00	0.00
• Acide behénique (C22:0)	%	/	1.09	1.18	1.32	0.83
• Acide lignocérique (C24:0)	%	/	0.29	0.30	0.00	0.00

l'installation de deux contre-filets séparés en aval du filtre. Cette zone permet d'augmenter la contre pression exercée par le premier contre-filet et augmente le temps de séjour de la matière dans celui-ci, où s'effectue le pressage par formation du bouchon dynamique.

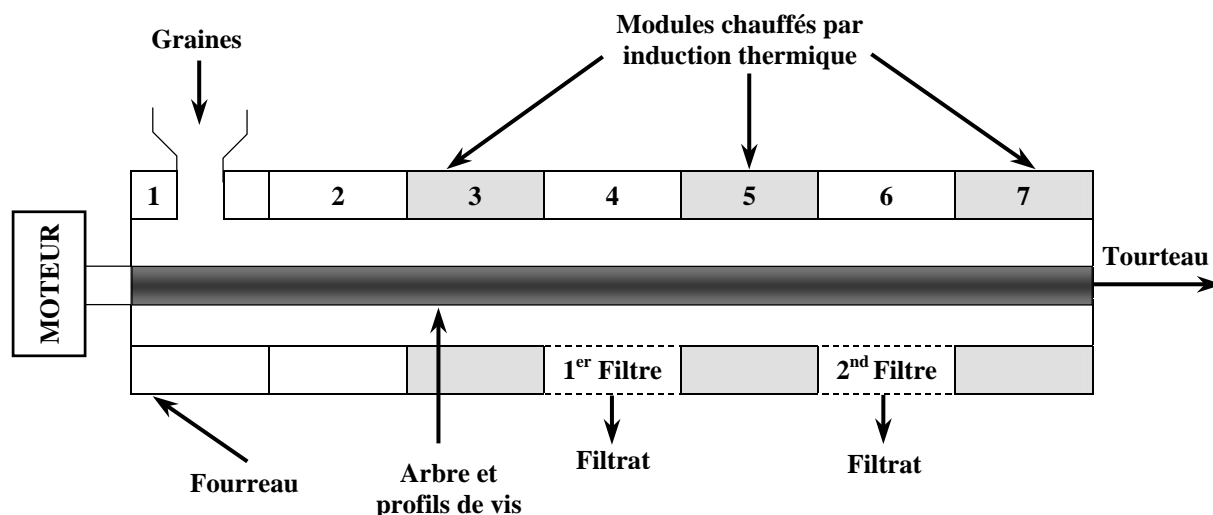
L'étude de l'influence des variables opératoires température, vitesse de rotation des vis et débit de graine met en lumière leur rôle sur la plasticité de la matière. Elles permettent de limiter sa désagréation et l'entraînement de fines particules avec le filtrat, et de contrôler les effets de cisaillement sous contrainte de pression induisant sa transformation, en particulier de sa fraction protéique.

Ces effets liés au cisaillement de la matière se traduisent par une modification de sa fluidité et de sa densité, qui agit sur l'efficacité du pressage et le temps de séjour du solide dans l'extrudeur. Ils pourraient être mis à profit pour obtenir un meilleur déshuilage du tourteau, par l'installation d'une seconde zone de pressage et par l'augmentation de la contre pression exercée sur les contre-filets dans lesquels le bouchon dynamique se forme.

### **II.3. INFLUENCE D'UNE SECONDE ZONE DE PRESSAGE SUR L'EFFICACITE DU DESHUILAGE DU TOURTEAU**

Plusieurs des profils de vis étudiés jusqu'à présent permettaient d'obtenir une teneur en huile résiduelle proche de 20% par rapport au tourteau sec, pour une température de 80°C, un débit de graine de 24 kg/h et une vitesse de rotation des vis de 60 rpm (Tableau II.1). Mais comme nous l'avons vu précédemment avec le profil 5, l'augmentation de la vitesse de rotation des vis augmente significativement la teneur en huile résiduelle dans le tourteau (Tableau II.6). Or le montage d'une seconde zone de pressage impose d'augmenter la vitesse de rotation des vis pour atteindre un fonctionnement stable de l'extrudeur. C'est pourquoi un profil analogue au profil 11 a été retenu pour la zone de préparation de la matière et la première zone de pressage, car il conduisait à une teneur en huile résiduelle dans le tourteau de 20.4%, dans le cas d'une vitesse de rotation des vis de 100 rpm.

Ce profil 11 a donc été compacté sur les cinq premiers modules de l'extrudeur bi-vis, permettant ainsi d'installer dans les deux derniers une seconde zone de pressage avec un second module de filtration en position 6 et un contre-filet dans le dernier module (Figure II.21).



**FIGURE II.21.** Schéma de l'extrudeur bi-vis type CLEXTRAL BC 45 équipé de deux modules de filtration pour l'étude du pressage de graines de tournesol

Cinq nouveaux profils de vis ont alors été testés pour cette configuration de l'extrudeur en double filtration, en faisant varier la position des contre-filets dans les modules 5 et 7 (Figure II.22).

Les essais ont été réalisés avec le même lot de graine de tournesol oléique que pour l'étude de l'influence des principaux facteurs (Paragraphe II.2, lot 2 : 39.5% d'huile et 7.1% d'eau). La température du fourreau est fixée à une consigne de 80°C et le débit d'alimentation en graine est maintenu à une valeur voisine de 24 kg/h. Comme prévu, le montage de la seconde zone de filtration a imposé de travailler avec une vitesse de rotation des vis plus élevée pour permettre un fonctionnement stable de l'extrudeur. Cette valeur a été fixée à 165 rpm.

Les résultats obtenus (Tableau II.10) montrent qu'aucun filtrat n'a pu être recueilli dans la seconde zone de filtration, la totalité de l'huile étant toujours séparée au premier filtre. La mise en place de cette seconde zone de filtration se traduit par une augmentation très nette de l'énergie mécanique spécifique (voisine de 300 W.h/kg alors qu'elle était de 190 W.h/kg pour des profils équivalents (profil 11) sans deuxième zone de filtration). Une partie de cette énergie mécanique se dissipe sous forme thermique conduisant à un net échauffement de la matière au-delà de la première zone de filtration : le filtrat est recueilli à une température proche de la température de consigne des modules chauffant, alors que le tourteau sort du fourreau à une température voisine de 105°C. Ce qui se traduit aussi par un séchage du tourteau dont la teneur en eau devient inférieure ou voisine de 2.5% alors qu'elle était de 7.5 à 8.7% pour la configuration avec une seule zone de filtration.

PROFIL 13	1		2		3			4		5			6		7		
	T2F 66	C2F 50	C2F 33	DM 10x10	C2F 25	BB 5x5	C2F 33	BB 5x5	C1F 33	C1F 15	CF1C-15	C1F 33	CF1C-25	C1F 33	C1F 33	C1F 25	CF1C-25

PROFIL 14	1		2		3			4		5			6		7		
	T2F 66	C2F 50	C2F 33	DM 10x10	C2F 25	BB 5x5	C2F 33	BB 5x5	C1F 33	C1F 15	CF1C-15	C1F 33	CF1C-25	C1F 33	C1F 33	CF1C-25	C1F 25

PROFIL 15	1		2		3			4		5			6		7		
	T2F 66	C2F 50	C2F 33	DM 10x10	C2F 25	BB 5x5	C2F 33	BB 5x5	C1F 33	C1F 15	CF1C-15	CF1C-25	C1F 33	C1F 33	C1F 25	CF1C-25	C1F 25

PROFIL 16	1		2		3			4		5			6		7			
	T2F 66	C2F 50	C2F 33	DM 10x10	C2F 25	BB 5x5	C2F 33	BB 5x5	C1F 33	C1F 15	CF1C-15	C1F 33	CF1C-25	C1F 33	C1F 25	C1F 15	CF1C-25	C1F 25

PROFIL 17	1		2		3			4		5			6		7		
	T2F 66	C2F 50	C2F 33	DM 10x10	C2F 25	BB 5x5	C2F 33	BB 5x5	C1F 33	C1F 25	CF1C-15	CF1C-25	C1F 33	C1F 33	C1F 25	CF1C-25	C1F 25

**FIGURE II.22.** Profils de vis testés pour l'expression d'huile des graines de tournesol oléique en extrudeur bi-vis type CLEXTRAL BC 41 équipé de deux modules de filtration

En fait, la seconde zone de filtration agit surtout sur l'efficacité de pressage dans la première zone :

- Dans le cas du profil 17, les deux contre-filets rassemblés en aval du filtre tendent à augmenter le temps de séjour de la matière dans le bouchon dynamique. Mais la seconde zone de pressage n'augmente pas la pression en aval des premiers contre-filets puisqu'il s'agit d'une zone ouverte du fait de la présence du second filtre, et qu'elle n'est pas totalement remplie. L'efficacité de pressage n'est pas améliorée, avec une teneur en huile résiduelle 20.9% et en rendement proche de 67%. Remarquons cependant que la matière subit dans les deux contre-filets accolés un cisaillement intense qui favorise sa cohésion et limite l'entraînement de fines particules avec l'huile ( $T_P$ : 6%).



**TABLEAU II.10.** Résultats expérimentaux pour l'expression des graines en extrudeur bi-vis type CLEXTRAL BC 45 avec deux modules de filtration

Profil de vis	T (°C)	S <sub>s</sub> (rpm)	Q <sub>G</sub> (kg/h)	Q <sub>F1</sub> (kg/h)	Q <sub>F2</sub> (kg/h)	T <sub>F1</sub> (%)	T <sub>P</sub> (%)	t <sub>F1</sub> (°C)	Q <sub>T</sub> (kg/h)	T <sub>H2O</sub> (%)	T <sub>Ts</sub> (%)	t <sub>T</sub> (°C)	R <sub>G</sub> (%)	R <sub>H</sub> (%)	R <sub>T</sub> (%)	I (A)	EMS (W.h/kg)
13	80	165	24.03	6.62	0	82	18	74	14.94	1.07	18.56	104	22.6	57.2	71.1	57/59	290.1
14	80	165	22.62	6.93	0	84	16	69	15.05	0.70	17.39	> 105	25.7	65.2	70.9	56/58	302.8
17	80	165	24.35	5.93	0	94	6	72	15.57	2.46	20.89	80	22.9	58.0	67.0	55/57	276.4
14 + F*	80	250	21.60	5.39	0	86	14	65	16.56	2.36	22.89	> 105	21.4	54.4	56.6	47/50	409.7

\* Montage d'une filière en sortie de fourreau de l'extrudeur

T : température de consigne des modules chauffants

S<sub>s</sub> : vitesse de rotation des vis

Q<sub>G</sub> : débit d'alimentation en graine, valeur mesurée (consigne du doseur volumétrique : 24 kg/h)

Q<sub>F1</sub> : débit de filtrat au premier module de filtration

Q<sub>F2</sub> : débit de filtrat au second module de filtration

T<sub>F1</sub> : teneur en huile du filtrat séparé par centrifugation au premier module de filtration

T<sub>P</sub> : teneur en pied du filtrat séparé par centrifugation

t<sub>F1</sub> : température de sortie du filtrat au premier module de filtration

Q<sub>T</sub> : débit de tourteau

T<sub>H2O</sub> : teneur en eau du tourteau

T<sub>Ts</sub> : teneur en huile résiduelle du tourteau sec

t<sub>T</sub> : température de sortie du tourteau

R<sub>G</sub> : rendement en huile par rapport à la graine

R<sub>H</sub> : rendement en huile par rapport à l'huile

R<sub>T</sub> : rendement en huile exprimée calculée par rapport au tourteau

I : ampérage du courant consommé par le moteur

EMS : Energie Mécanique Spécifique

- L'augmentation de la compression exercée sur le bouchon dynamique formé dans les deux premiers contre-filets associés par une diminution du pas de vis de convoyage à pas direct (profil 15 : C1F 15 en substitution du C1F 25) se traduit par une telle contrainte sur la matière que son écoulement devient très difficile, et son temps de séjour dans l'extrudeur trop élevé. La matière s'autoéchauffe et se dégrade. Par contre, lorsque les deux contre-filets de la première zone sont séparés (profils 13 et 14), la matière s'écoule. La contre pression établie dans la zone fermée et remplie de matière ainsi définie est amplifiée par la présence de la seconde zone de pressage, qui contribue à l'augmentation du taux de remplissage de l'extrudeur et du temps de séjour du solide. Le pressage dans le premier contre-filet est plus efficace et le taux d'huile résiduel dans le tourteau atteint des valeurs plus faibles (profils 13 et 14,  $T_{Ts}$  : 18.6 et 17.4%) que celles obtenues avec le même lot de graine, un profil équivalent mais sans seconde zone de pressage et une vitesse de rotation des vis plus faible (profil 11,  $S_s$  : 100 rpm  $T_{Ts}$  : 20.4%).
- L'augmentation de l'effet de compression du tourteau issu de la première zone de pressage par la réduction du pas de vis de convoyage vers le contre-filet de la seconde zone de pressage (profil 16, C1F 15 en substitution du C1F 25) s'est traduit, comme dans le cas du profil 15, par un trop fort échauffement de la matière qui se dégrade. De la même façon le montage d'une filière en sortie du fourreau de l'extrudeur équipé du profil de vis n° 14 n'a pas permis de fonctionner à une vitesse de rotation des vis de 165 rpm. L'augmentation de celle-ci jusqu'à 250 rpm a permis d'obtenir la séparation d'huile au premier filtre, mais les temps de séjour sont pénalisés par cette vitesse élevée et le pressage est moins efficace (Tableau II.10 : essai 14+F,  $T_{Ts}$  : 22.9% et  $R_T$  : 56.6%).

Ainsi, bien que se traduisant aussi par une augmentation importante de l'énergie mécanique spécifique consommée, le montage de la seconde zone de filtration permet d'améliorer significativement le déshuilage du tourteau, se traduisant par un rendement en huile séparée amélioré (près de 65%), pour une même graine traitée et des conditions opératoires équivalentes ( $Q_G$  : 24 kg/h,  $S_s$  :  $\approx$  150 et 165 rpm,  $T$  : 80°C). Le rendement en huile exprimée par rapport au tourteau atteint une valeur supérieure à 70%, bien que la graine traitée soit peu riche en huile ( $< 40\%$ ). Les caractéristiques de l'huile séparée restent équivalentes à celles des huiles issues des premiers profils pour une même graine et des conditions opératoires équivalentes (Tableau II.11). Remarquons que les teneurs en phospholipides ( $\approx 0.08\%$ ) et les indices d'acidité ( $\approx 1.75$  mg KOH/g) traduisent bien l'autoéchauffement de la matière, par comparaison avec les valeurs minimums obtenues pour

**TABLEAU II.11.** Caractérisation des huiles séparées par centrifugation du filtrat obtenu par pressage de graines de tournesol oléique en extrudeur bi-vis type CLEXTRAL BC 45 avec une configuration à deux zones de filtration

Caractéristiques	Unité	Profil de vis			
		13	14	17	14 + F
Indice d'acide	mg KOH/g	1.75	1.75	1.78	2.39
Indice d'iode	mg iode/100 g	84.03	84.09	84.62	88.05
Indice de saponification	mg KOH/g	208.20	192.20	206.40	195.14
Phosphore	mg/kg	26.28 ± 0.21	26.74 ± 2.10	26.27 ± 0.19	95.44 ± 1.45
Phospholipides	mg/kg	788.4 ± 6.4	802.2 ± 63.1	788.2 ± 5.7	2863.2 ± 43.4
Acides gras :					
• Acide myristique (C14:0)	%	0.00	0.05	0.06	/
• Acide palmitique (C16:0)	%	3.43	3.48	3.57	/
• Acide stéarique (C18:0)	%	3.71	3.65	3.68	/
• Acide oléique (C18:1)	%	85.86	85.80	85.65	/
• Acide linoléique (C18:2)	%	4.97	4.96	4.95	/
• Acide arachidique (C20:0)	%	0.27	0.23	0.27	/
• Acide eicosanoïque (C20:1)	%	0.10	0.07	0.09	/
• Acide behénique (C22:0)	%	1.35	1.46	1.41	/
• Acide lignocérique (C24:0)	%	0.30	0.30	0.31	/

le profil 5 (Tableau II.3). Cet autoéchauffement par le cisaillement plus intense de la matière est encore plus sensible lorsque la filière est montée, se traduisant bien par des teneurs en phospholipides et un indice d'acidité nettement plus élevé.

Par ailleurs, le montage de la seconde zone de pressage préfigure la configuration de l'extrudeur bi-vis permettant de réaliser aussi une opération d'extraction par un solvant de l'huile contenue dans le tourteau de pressage. Cette configuration sera étudiée dans le chapitre suivant. Mais auparavant, il est intéressant d'évaluer les limites du rendement de pressage obtenues pour ce type de configuration, en fonction des conditions opératoires et pour une graine possédant une haute teneur en huile.

#### **II.4. ORIENTATION POUR L'OPTIMISATION DU RENDEMENT D'EXPRESSION D'HUILE DE TOURNESOL EN EXTRUDEUR BI-VIS**

Un facteur limitant du rendement d'expression de l'huile des graines de tournesol paraît être leur teneur en huile. En effet, les essais préliminaires réalisés avec l'extrudeur bi-vis type BC 21 (Lacaze-Dufaure *et al.*, 1999a) avaient permis d'atteindre des rendements d'expression supérieurs à 70% dans le cas d'une graine de tournesol oléique contenant 48% d'huile par rapport à la graine brute. L'ensemble des essais réalisés jusqu'à présent avec l'extrudeur bi-vis type CLEXTRAL BC 45 l'a été avec des graines dont la teneur en huile est inférieure à 41%, et les meilleurs rendements d'expression sont inférieurs à 70%.

Pour valider l'influence de ce facteur, ainsi que les orientations précédemment définies pour l'influence des variables opératoires, un plan d'expériences est réalisé dans les conditions suivantes :

- Les graines de tournesol, fournies par la Toulousaine de Céréales, sont du type classique, avec une teneur en huile de 45.3% par rapport à la graine brute et une teneur en eau de 6.6%. La teneur en eau des graines est un facteur dont l'influence a été étudiée par de nombreux auteurs (Vadke et Sosulski, 1988; Lanoisellé, 1994; Lacaze-Dufaure *et al.*, 1999a; Singh *et al.*, 2002; Zheng *et al.*, 2003; 2005). Mais son ajustement nécessite une opération supplémentaire de séchage, intégrée dans les procédés classiques de trituration, après l'opération de cuisson de la graine broyée et aplatie (Figure I.8). Dans le cas de la mise en œuvre de l'extrudeur bi-vis, c'est la première zone qui assure l'ensemble des opérations de préparation de la graine avant son pressage dans la seconde zone. Lacaze-Dufaure *et al.* (1999a) ont montré que la diminution de la teneur en eau des graines avant son pressage en extrudeur, en augmentant la friabilité de la matière au détriment de son

élasticité, provoque l'entraînement d'une plus grande proportion de fines particules avec l'huile et n'améliore pas l'efficacité de pressage. La teneur en eau des graines a donc été fixée à sa valeur telle que stockée (6.6%) pour cette étude.

- La configuration et le profil de vis de l'extrudeur bi-vis type CLEXTRAL BC 45 mis en œuvre sont celles décrites dans la figure II.22 au profil 14 :

PROFIL 14	1		2		3				4		5			6		7		
	T2F 66	C2F 50	C2F 33	DM 10x10	C2F 25	BB 5x5	C2F 33	BB 5x5	C1F 33	C1F 15	CFIC-15	C1F 33	CFIC-25	C1F 33	C1F 33	CFIC-25	C1F 25	C1F 33

- Le domaine expérimental de variation des facteurs température, débit d'alimentation en graine et vitesse de rotation des vis, choisi pour permettre dans tous les cas la formation du bouchon dynamique dans les contre-filets et la récupération d'un filtrat au premier module de filtration, est rapporté dans le tableau II.12 :

**TABLEAU II.12.** Domaine expérimental pour l'étude de l'influence des facteurs température, débit d'alimentation en graine et vitesse de rotation des vis dans le cas de l'expression d'huile de tournesol classique en extrudeur bi-vis type CLEXTRAL BC 45 équipé du profil 14

Facteur	Unité	Centre du domaine $U_I^\circ$	Pas de variation $\Delta U_I$
$U_1$ : Température	°C	100	20
$U_2$ : Débit d'alimentation en graine	kg/h	35.38	10
$U_3$ : Vitesse de rotation des vis	rpm	210	50

Les résultats expérimentaux obtenus pour la réalisation d'un plan d'expériences  $3^3$ , à trois niveaux pour 3 facteurs, sont rassemblés dans le tableau II.13. Ces résultats permettent de calculer les coefficients d'un modèle polynomial du second degré reliant les réponses étudiées aux trois facteurs (Annexe 5) :

**TABLEAU II.13.** Conditions opératoires et résultats expérimentaux du plan d'expériences 3<sup>3</sup> pour l'expression d'huile de tournesol classique en extrudeur bi-vis type CLEXTRAL BC 45 équipé du profil 14

Essai	Température (°C)		Débit de graine (kg/h)		Vitesse de rotation des vis (rpm)		T <sub>P</sub> (%)	T <sub>Ts</sub> (%)	R <sub>G</sub> (%)	R <sub>H</sub> (%)	R <sub>T</sub> (%)	EMS W.h/kg
	X <sub>1</sub>	U <sub>1</sub>	X <sub>2</sub>	U <sub>2</sub>	X <sub>3</sub>	U <sub>3</sub>						
1	-1	80	-0.7195	28.19	-0.9	165	31.88	16.60	24.5	54.0	83.9	277.2
2	0	100	-1.2955	22.43	-0.9	165	24.89	18.27	29.2	64.4	78.1	310.8
3	1	120	-0.9160	26.22	-0.9	165	19.48	19.08	27.3	60.3	78.0	238.3
4	-1	80	-0.0820	34.56	-0.9	165	17.40	19.38	31.0	68.3	75.5	219.1
5	0	100	0.1330	36.71	-0.9	165	17.81	19.41	28.9	63.7	76.1	189.9
6	1	120	0.1090	36.47	-0.9	165	18.14	19.44	28.6	63.0	76.0	189.5
7	-1	80	1.0150	45.53	-0.9	165	22.82	18.85	29.4	64.9	76.0	190.0
8	0	100	1.2250	47.63	-0.9	165	19.70	18.44	28.4	62.7	78.0	175.4
9	1	120	1.3510	48.89	-0.9	165	17.21	18.27	28.4	62.8	79.1	149.9
10	-1	80	-0.9950	25.43	0	210	32.73	19.57	28.6	63.2	75.9	327.8
11	0	100	-0.6740	28.64	0	210	25.57	20.07	26.6	58.6	75.6	283.0
12	1	120	-0.8530	26.85	0	210	18.85	20.83	29.4	65.0	72.9	250.6
13	-1	80	0.3130	38.51	0	210	19.52	22.35	25.3	55.9	72.8	204.5
14	0	100	0.2220	37.60	0	210	23.71	17.85	27.4	60.5	79.5	242.0
15	1	120	0.3580	38.96	0	210	19.55	18.69	27.1	59.9	79.1	206.1
16	-1	80	1.4170	49.55	0	210	21.96	20.77	26.6	58.8	73.6	177.5
17	0	100	1.3790	49.17	0	210	20.77	18.09	27.5	60.8	79.1	175.8
18	1	120	1.4270	49.65	0	210	19.06	18.82	27.4	60.5	78.5	160.2
19	-1	80	-1.2550	22.83	1	260	31.24	20.81	32.2	71.0	70.0	385.7
20	0	100	-0.5410	29.97	1	260	20.16	22.01	25.3	55.9	73.4	278.0
21	1	120	-0.4810	30.57	1	260	17.89	23.19	25.0	55.3	72.0	226.1
22	-1	80	-0.1070	34.31	1	260	36.30	19.48	26.2	57.8	76.6	289.8
23	0	100	-0.0440	34.94	1	260	20.75	19.63	29.1	64.2	74.6	276.4
24	1	120	0.3070	38.45	1	260	20.54	20.70	26.2	57.7	75.4	214.2
25	-1	80	1.1600	46.98	1	260	26.88	22.77	24.9	54.9	71.5	219.7
26	0	100	1.5130	50.51	1	260	18.13	19.49	27.0	59.5	77.4	183.7
27	1	120	1.2470	47.85	1	260	22.16	20.13	26.8	59.1	74.9	178.1

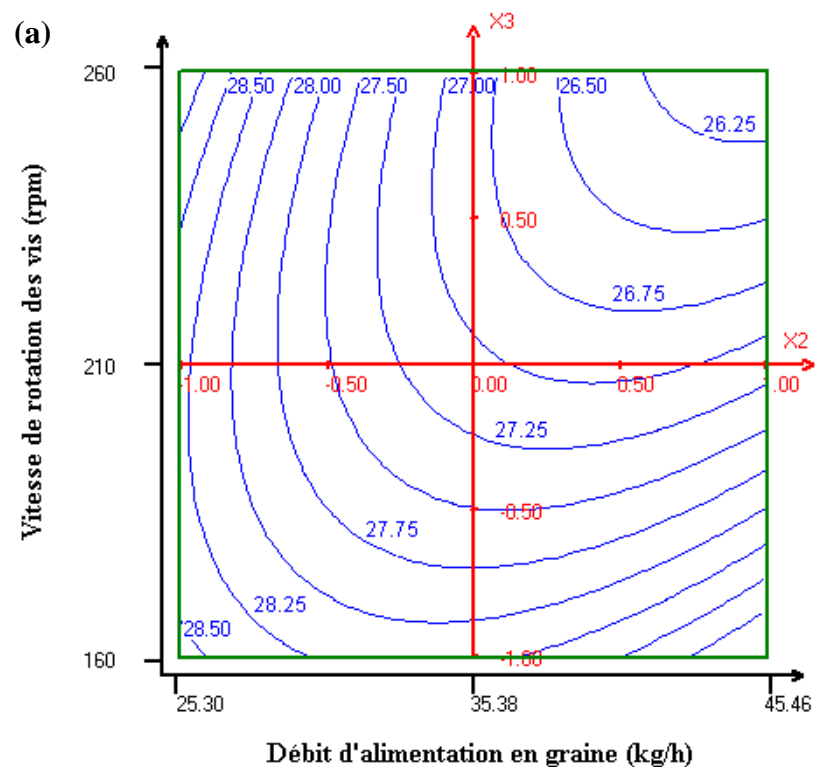
T<sub>P</sub> : teneur en pied du filtrat; T<sub>Ts</sub> : teneur en huile résiduelle du tourteau sec; R<sub>G</sub> et R<sub>H</sub> : rendement en huile séparée par centrifugation par rapport à la graine et à l'huile introduite; R<sub>T</sub> : rendement en huile calculé par rapport au tourteau; EMS : Energie Mécanique Spécifique; U<sub>i</sub> : coordonnées réelles; X<sub>i</sub> : coordonnées codées = (U<sub>i</sub> - U<sub>i</sub><sup>0</sup>)/ΔU<sub>i</sub>

Réponse	Modèle
Rendement en huile séparée par rapport à la graine introduite (%)	$R_G = 27.06 - 0.08X_1 - 0.58X_2 - 0.66X_3 - 0.29X_1^2 + 0.66X_2^2 + 0.46X_3^2 + 0.32X_1X_2 - 0.14X_1X_3 - 0.85X_2X_3$
Rendement en huile séparée par rapport à l'huile introduite (%)	$R_H = 59.73 - 0.15X_1 - 1.29X_2 - 1.45X_3 - 0.62X_1^2 + 1.49X_2^2 + 0.94X_3^2 + 0.67X_1X_2 - 0.31X_1X_3 - 1.93X_2X_3$
Rendement en huile exprimée par rapport au tourteau (%)	$R_T = 77.46 + 0.09X_1 + 0.76X_2 - 2.33X_3 - 1.28X_1^2 - 0.56X_2^2 - 0.49X_3^2 + 1.68X_1X_2 + 0.17X_1X_3 + 1.39X_2X_3$
Energie Mécanique Spécifique (W.h/kg)	$EMS = 236.95 - 22.47X_1 - 55.27X_2 + 21.33X_3 - 9.15X_1^2 + 10.85X_2^2 - 0.79X_3^2 + 10.60X_1X_2 - 7.98X_1X_3 - 2.92X_2X_3$
Teneur résiduelle en huile du tourteau sec (%)	$T_{Ts} = 19.21 + 0.14X_1 - 0.22X_2 + 1.31X_3 + 0.79X_1^2 + 0.02X_2^2 + 0.11X_3^2 - 0.95X_1X_2 + 0.02X_1X_3 - 0.41X_2X_3$
Teneur en pied du filtrat séparé par centrifugation (%)	$T_P = 21.50 - 3.91X_1 - 2.01X_2 + 1.34X_3 + 1.49X_1^2 + 0.37X_2^2 - 0.45X_3^2 + 2.15X_1X_2 - 1.40X_1X_3 + 1.01X_2X_3$

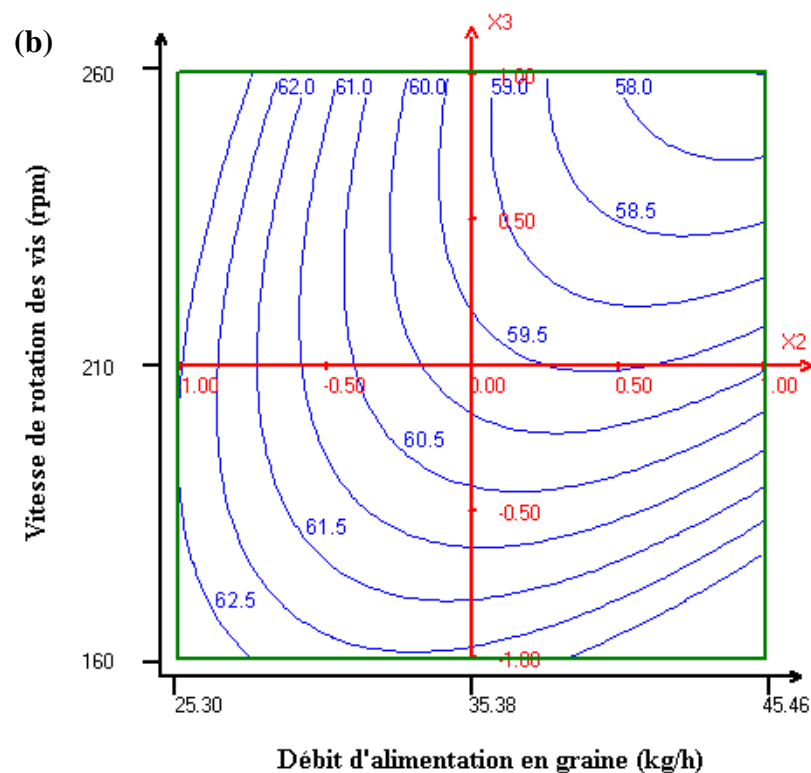
où  $X_1$  : coordonnée codée du facteur de température  
 $X_2$  : coordonnée codée du facteur de débit d'alimentation en graine  
 $X_3$  : coordonnée codée du facteur de vitesse de rotation des vis

L'analyse des surfaces de réponse tracées grâce à ces modèles met en évidence les orientations suivantes, dans le domaine expérimental considéré :

- a) Conformément aux résultats observés précédemment avec le profil 5, la diminution du débit d'alimentation en graine et de la vitesse de rotation des vis est nettement favorable au rendement en huile séparée par centrifugation ( $R_G$  et  $R_H$  : Figure II.23a et b). L'augmentation de la teneur en pied du filtrat, relativement faible et surtout sensible à une diminution du débit de graine ( $T_P$  : Figure II.23e) ne pénalise pas outre mesure ces rendements en huile séparée. Mais c'est surtout la diminution de la vitesse de rotation des vis qui s'avère favorable à la teneur en huile résiduelle du tourteau ( $T_{Ts}$  : Figure II.23f). Elle tend à minimiser le cisaillement sous contrainte et à augmenter le temps de séjour dans le contre-filet où s'exerce le pressage, se traduisant par de meilleurs rendements en huile exprimée ( $R_T$  : Figure II.23c). L'énergie mécanique spécifique est surtout sensible au débit d'alimentation en graine (EMS : Figure II.23d), ce qui traduit la plus forte contribution de ce facteur, dans le domaine expérimental considéré (160 à 260 rpm), à l'expression de cette énergie par rapport à la puissance consommée ( $EMS = P/Q_G$ ,  $P = 0.73 I \times S_s$ ).



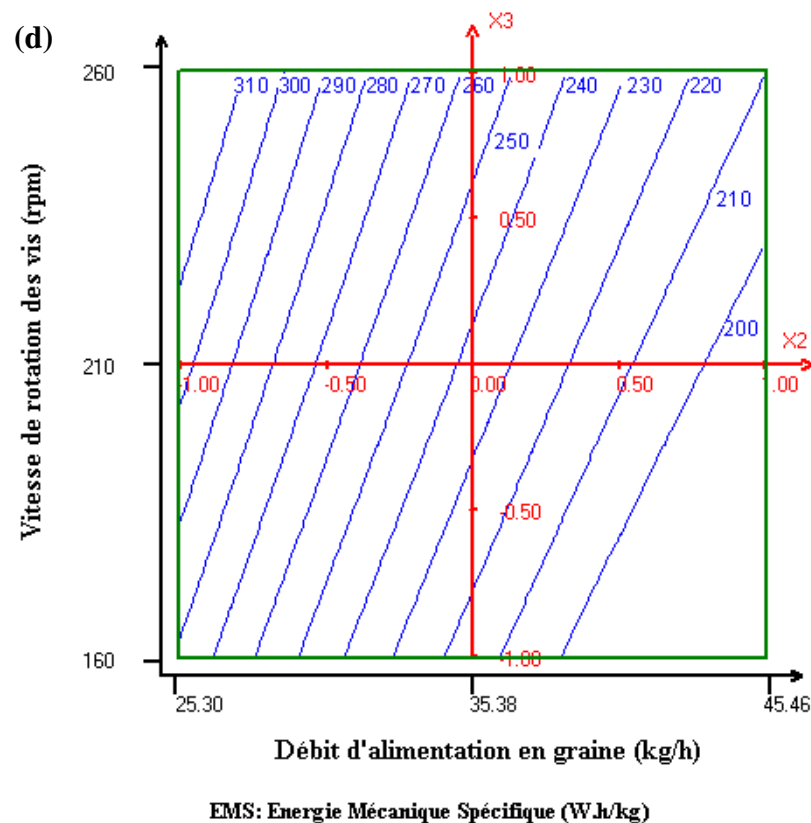
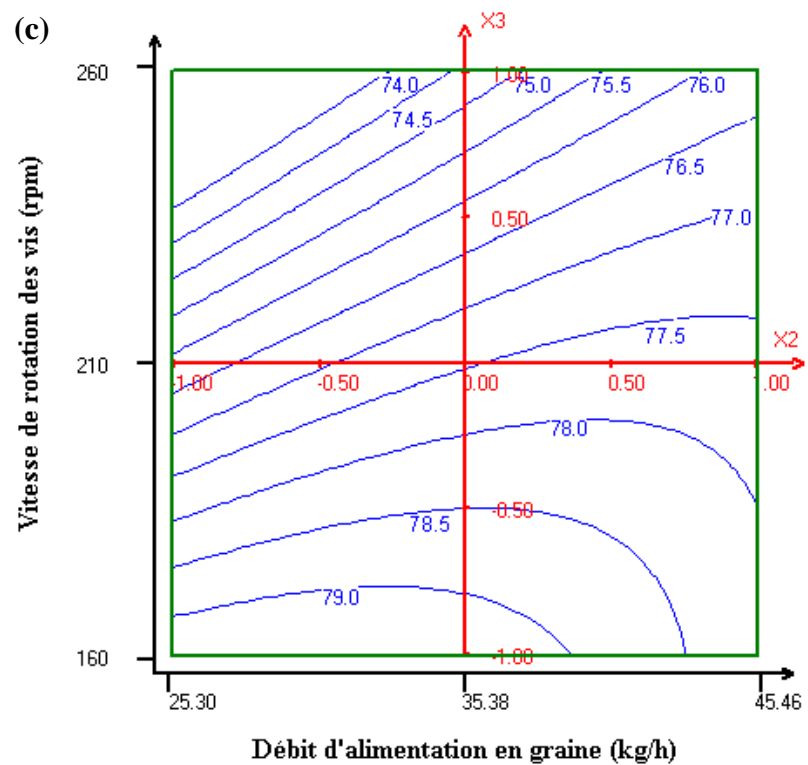
RG: Rendement en huile séparée par centrifugation par rapport à la graine introduite (%)



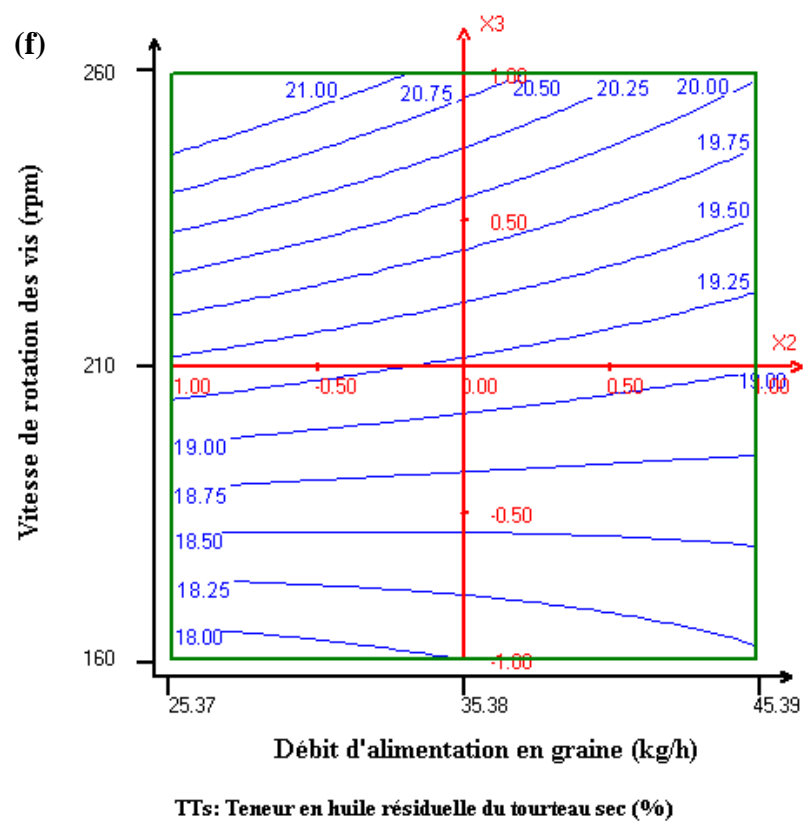
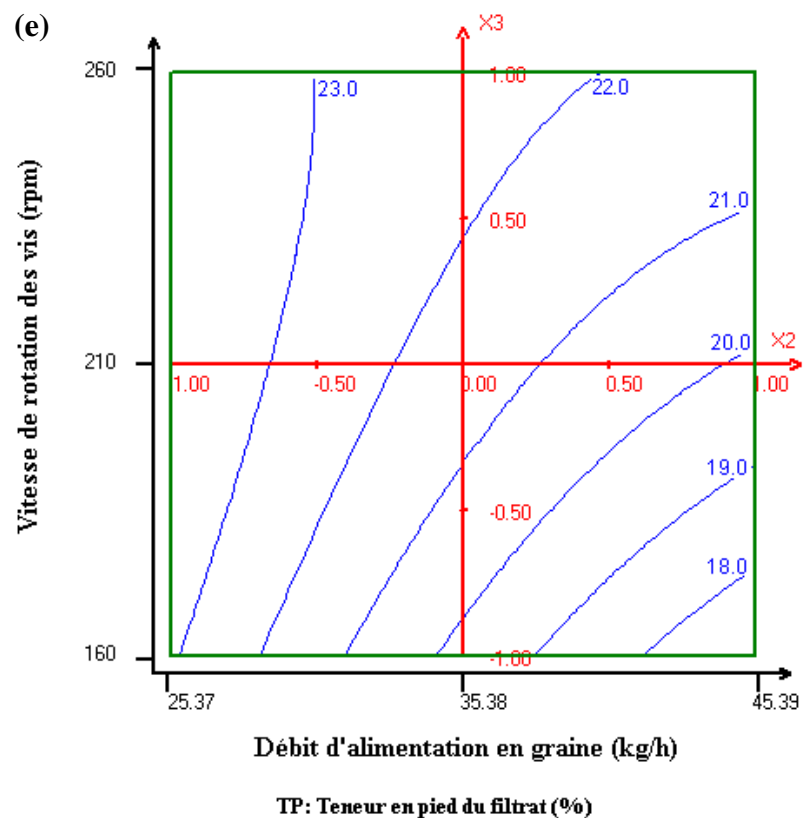
RH: Rendement en huile séparée par centrifugation par rapport à l'huile introduite (%)

**FIGURE II.23.** Courbes d'isoresponse de  $R_G$ ,  $R_H$ ,  $R_T$ ,  $EMS$ ,  $T_P$  et  $T_{Ts}$  pour l'expression d'huile de tournesol classique en extrudeur bi-vis type CLEXTRAL BC 45 équipé du profil 14 à température fixée à 100°C





**FIGURE II.23.** Courbes d'isoréponse de  $R_G$ ,  $R_H$ ,  $R_T$ , EMS,  $T_P$  et  $T_{Ts}$  pour l'expression d'huile de tournesol classique en extrudeur bi-vis type CLEXTRAL BC 45 équipé du profil 14 à température fixée à 100°C (suite)



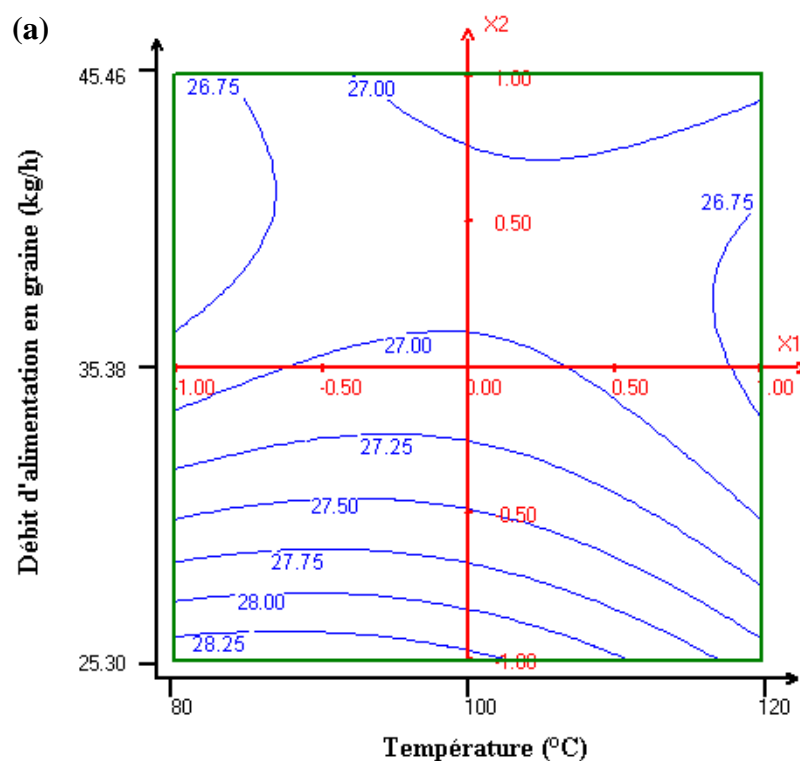
**FIGURE II.23.** Courbes d'isoreponse de  $R_G$ ,  $R_H$ ,  $R_T$ , EMS,  $T_P$  et  $T_{Ts}$  pour l'expression d'huile de tournesol classique en extrudeur bi-vis type CLEXTRAL BC 45 équipé du profil 14 à température fixée à 100°C (suite)

- b) Comme précédemment pour le profil 5, l'effet de la température sur les rendements en huile séparée par centrifugation est faible (Figure II.24a, b, c, d) par comparaison aux effets des deux autres facteurs. Le passage par un maximum du rendement en huile exprimée  $R_T$  en fonction de la température (Figure II.24e et f), à l'image de la teneur en huile résiduelle dans le tourteau ( $T_{Ts}$  : Figure II.24g et h) pourrait traduire l'effet contradictoire de ce facteur sur la diminution de la viscosité de l'huile propice à sa diffusion vers l'extérieur du solide sous l'action de pressage, et la fluidisation de la matière propice à son écoulement à travers le contre-filet où s'effectue le pressage et donc à une diminution du temps de séjour et de l'efficacité de pressage. Cet effet, en forte interaction avec ceux des deux autres facteurs ( $Q_G$  et  $S_S$ ), reste cependant relativement limité dans le domaine expérimental considéré.
- c) Dans le domaine expérimental considéré, la qualité de l'huile séparée par centrifugation des filtrats est satisfaite (Tableau II.14). L'indice d'acide reste inférieur à 1.70 mg de KOH/g d'huile, l'indice d'iode est compris entre 78 et 89 mg d'iode/100 g d'huile, et la teneur en phosphore reste faible ( $< 71$  mg/kg).

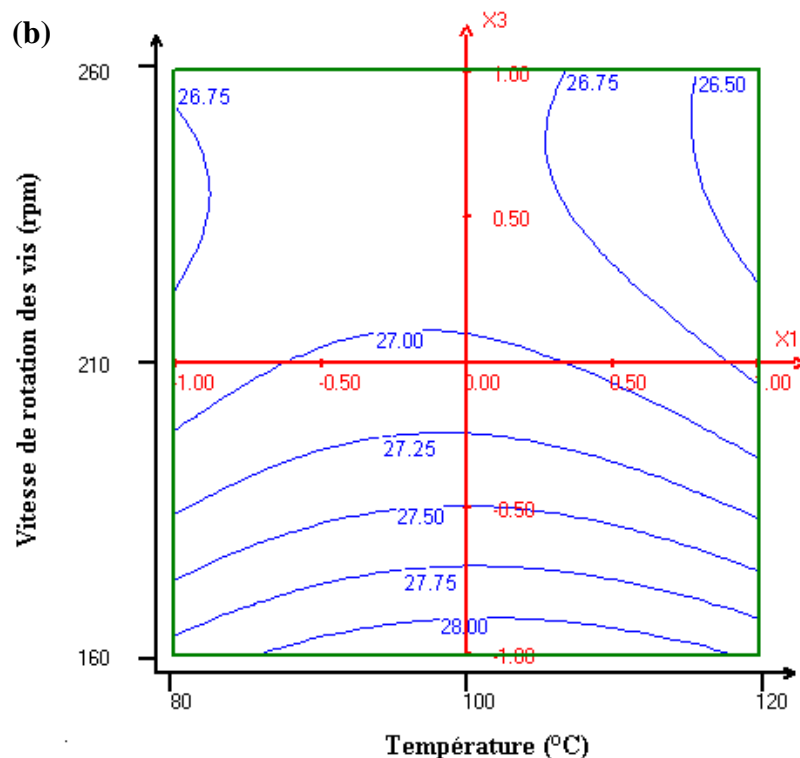
Les résultats de l'indice d'acide et de la teneur en phospholipides permettent de calculer les coefficients d'un modèle polynomial du second degré reliant les réponses étudiées aux trois facteurs (Annexe 5).

Réponse	Modèle
Indice d'acide d'huile séparée par centrifugation (mg KOH/g d'huile)	<b>IA</b> = $1.48 + 0.06X_1 - 0.001X_2 + 0.11X_3 - 0.08X_1^2 + 0.01X_2^2 - 0.08X_3^2 - 0.01X_1X_2 + 0.08X_1X_3 - 0.003X_2X_3$
Teneur en phospholipides d'huile séparée par centrifugation (mg/kg)	<b>TPh</b> = $1372.68 + 204.01X_1 - 220.89X_2 + 162.37X_3 - 278.38X_1^2 + 67.72X_2^2 - 17.30X_3^2 - 63.07X_1X_2 - 80.03X_1X_3 - 52.48X_2X_3$

L'indice d'acide de l'huile séparée augmente lorsque la température et la vitesse de rotation des vis augmentent (Figure II.25 a, b, c). L'augmentation de la température et de la vitesse de rotation des vis, et la diminution du débit d'alimentation en graine sont nettement favorables à la teneur en phospholipides de l'huile obtenue (Figure II.26a, b, c). Comme nous l'avons montré précédemment, l'augmentation de la teneur en phospholipides avec la température est cohérente avec l'effet de la température sur la coagulation des protéines membranaires et la libération des phospholipides associés, alors que son augmentation avec la vitesse de rotation des vis et le débit de graine traduit bien l'accroissement d'un effet de cisaillement, d'autoéchauffement de la matière, et une plus grande déstructuration des cellules.

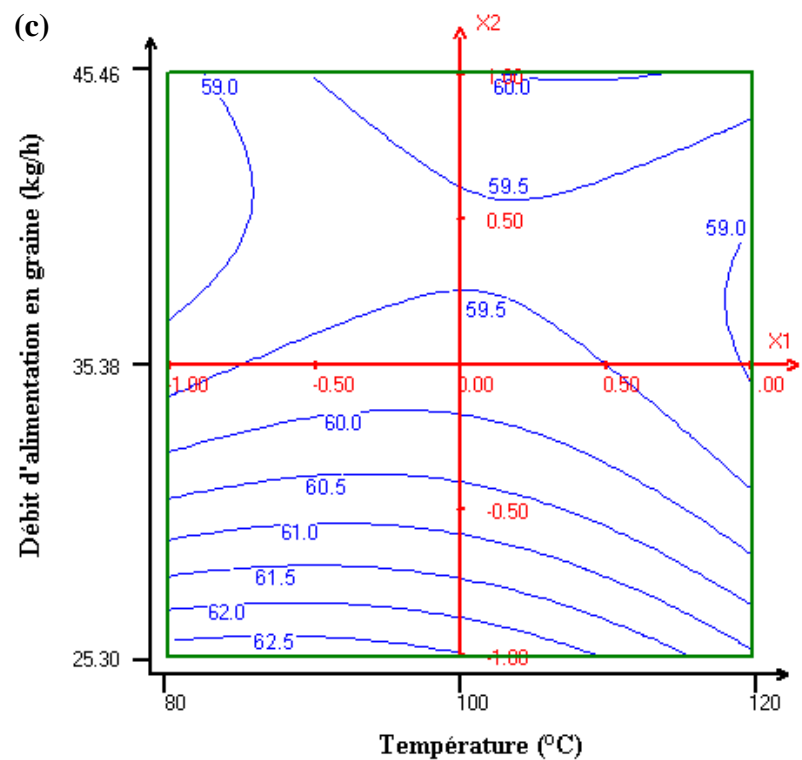


RG: Rendement en huile séparée par centrifugation par rapport à la graine introduite (%)

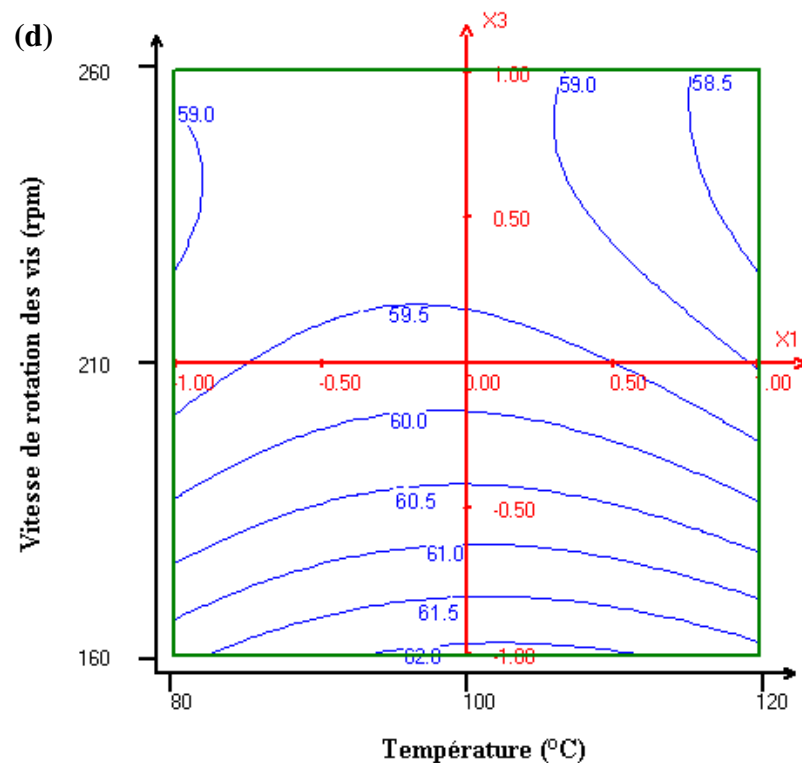


RG: Rendement en huile séparée par centrifugation par rapport à la graine introduite (%)

**FIGURE II.24.** Courbes d'isoréponse de  $R_G$ ,  $R_H$ ,  $R_T$  et  $T_{Ts}$  pour l'expression d'huile de tournesol classique en extrudeur bi-vis type CLEXTRAL BC 45 avec le profil 14, à vitesse de rotation des vis constante ( $S_S$  : 210 rpm) puis débit de graine constant ( $Q_G$  : 35.38 kg/h)

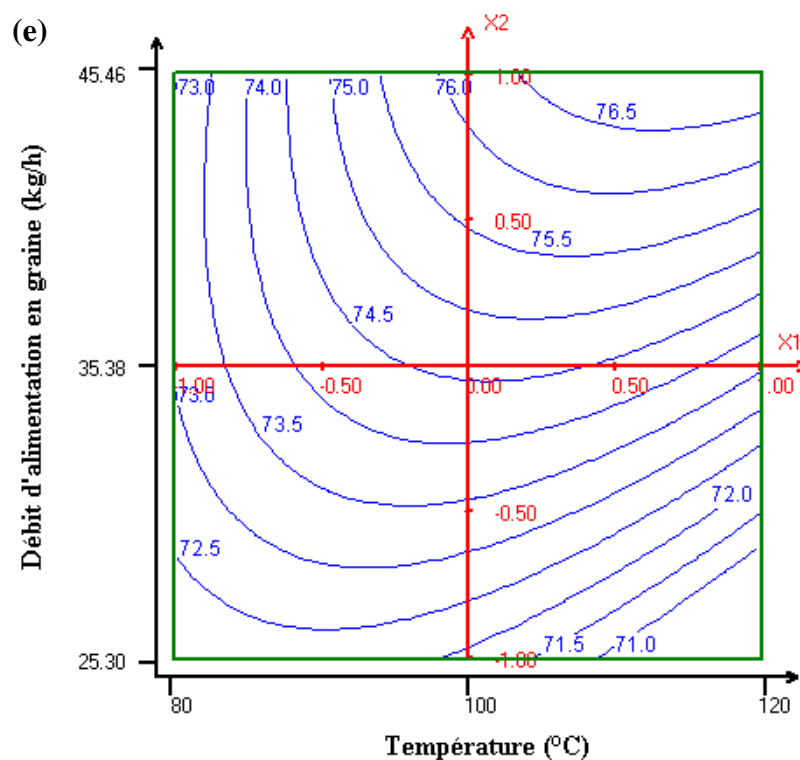


RH: Rendement en huile séparée par centrifugation par rapport à l'huile introduite (%)

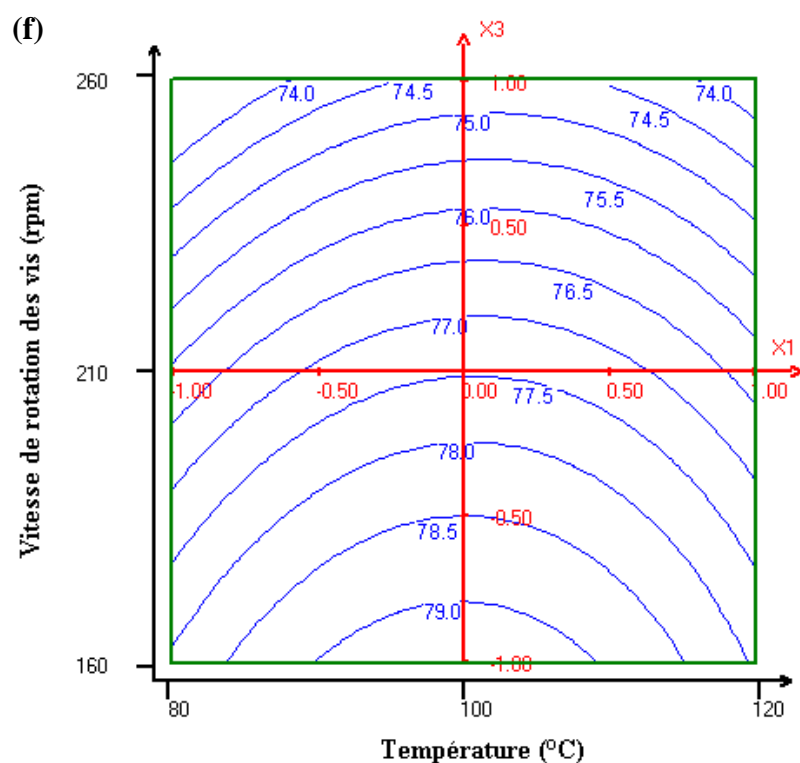


RH: Rendement en huile séparée par centrifugation par rapport à l'huile introduite (%)

**FIGURE II.24.** Courbes d'isoréponse de  $R_G$ ,  $R_H$ ,  $R_T$  et  $T_{Ts}$  pour l'expression d'huile de tournesol classique en extrudeur bi-vis type CLEXTAL BC 45 avec le profil 14, à vitesse de rotation des vis constante ( $S_S$  : 210 rpm) puis débit de graine constant ( $Q_G$  : 35.38 kg/h) (suite)

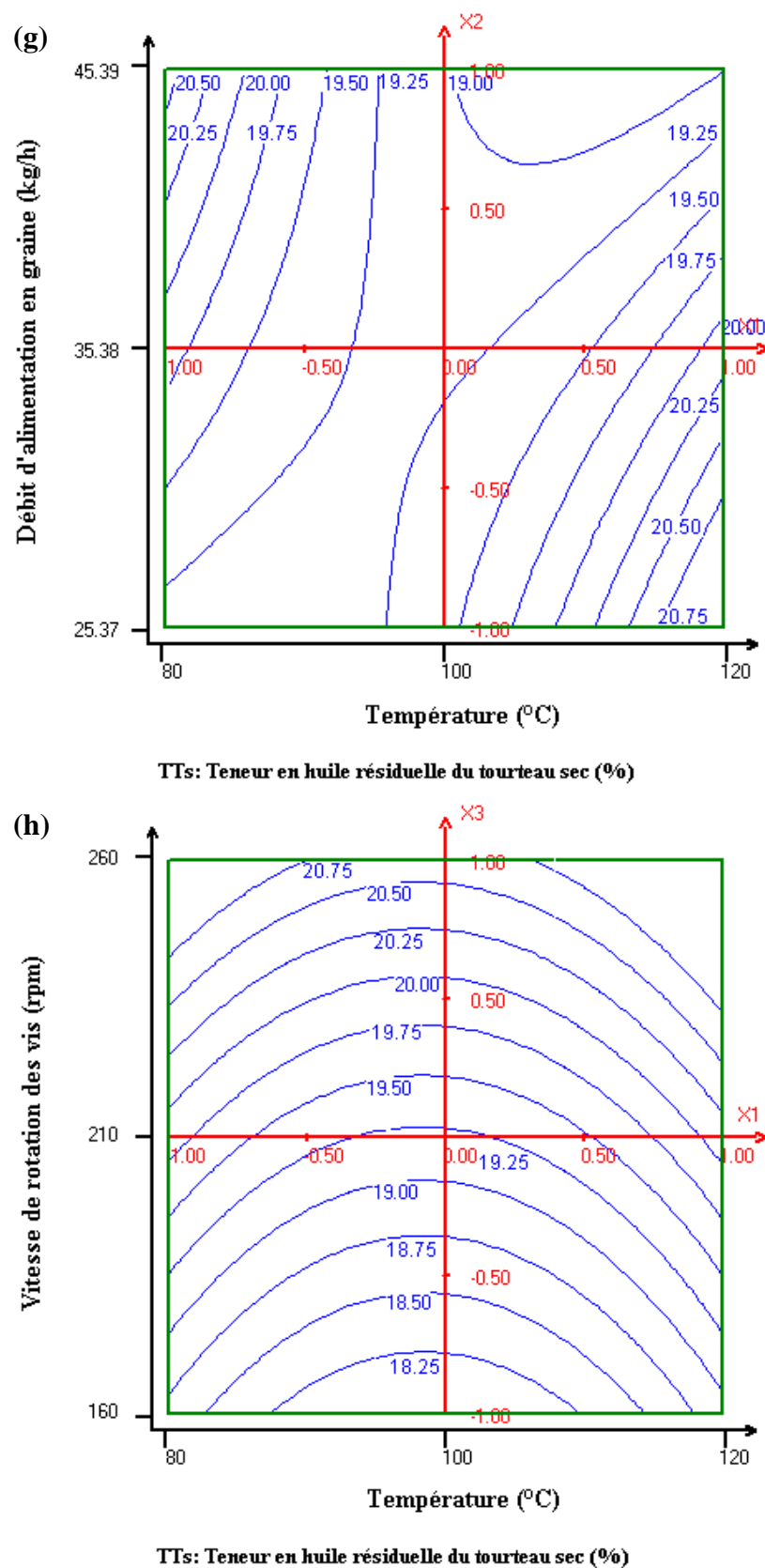


RT: Rendement en huile exprimée calculé par rapport au tourteau (%)



RT: Rendement en huile exprimée calculé par rapport au tourteau (%)

**FIGURE II.24.** Courbes d'isoresponse de  $R_G$ ,  $R_H$ ,  $R_T$  et  $T_{Ts}$  pour l'expression d'huile de tournesol classique en extrudeur bi-vis type CLEXTRAL BC 45 avec le profil 14, à vitesse de rotation des vis constante ( $S_S$  : 210 rpm) puis débit de graine constant ( $Q_G$  : 35.38 kg/h) (suite)

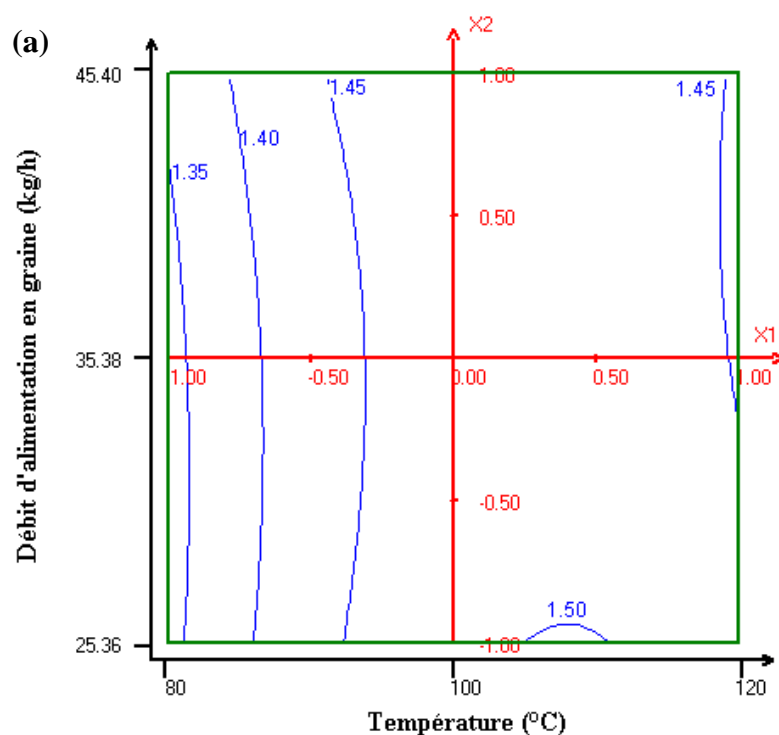


**FIGURE II.24.** Courbes d'isoréponse de  $R_G$ ,  $R_H$ ,  $R_T$  et  $T_{Ts}$  pour l'expression d'huile de tournesol classique en extrudeur bi-vis type CLEXTRAL BC 45 avec le profil 14, à vitesse de rotation des vis constante ( $S_S$  : 210 rpm) puis débit de graine constant ( $Q_G$  : 35.38 kg/h) (suite)

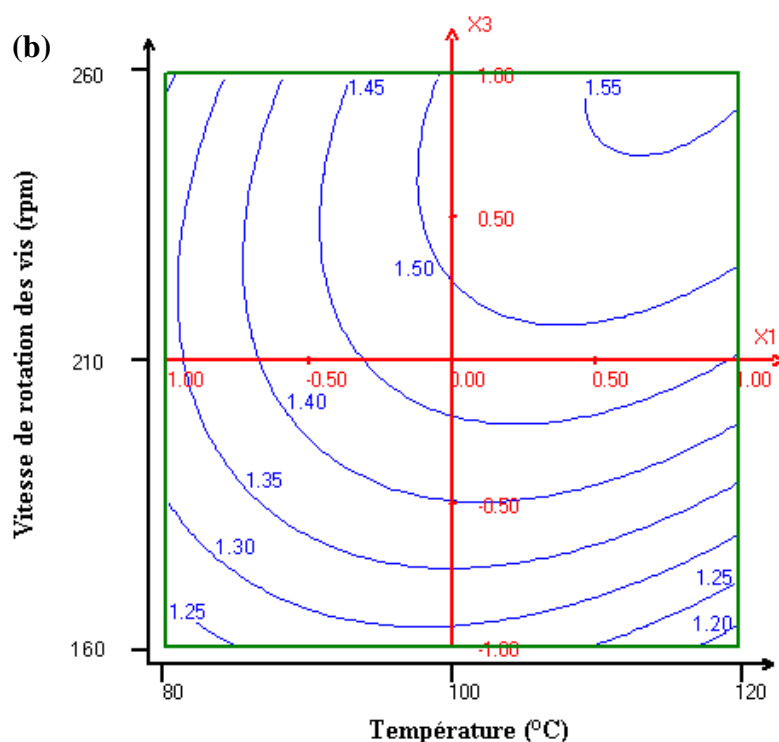
**TABLEAU II.14.** Caractérisation des huiles séparées par centrifugation des filtrats obtenus dans les conditions du plan d'expériences pour l'expression d'huile de tournesol classique en extrudeur bi-vis type CLEXTRAL BC 45 équipé du profil 14

T (°C)		Q <sub>G</sub> (kg/h)		S <sub>S</sub> (rpm)		Indice d'acide (mg KOH/g)	Indice d'iode (mg iode/100 g)	Phosphore (mg/kg)	Phospholipides (mg/kg)
U <sub>1</sub>	X <sub>1</sub>	U <sub>2</sub>	X <sub>2</sub>	U <sub>3</sub>	X <sub>3</sub>				
80	- 1	28.19	- 0.7195	165	- 0.9	1.26	86.77	30.40 ± 0.90	912.0 ± 27.0
100	0	22.43	- 1.2955	165	- 0.9	1.29	78.75	46.78 ± 1.89	1403.4 ± 56.7
120	1	26.22	-0.9160	165	- 0.9	1.26	78.42	59.04 ± 2.39	1771.2 ± 71.7
80	- 1	34.56	- 0.0820	165	- 0.9	1.29	87.45	21.56 ± 0.83	646.8 ± 24.9
100	0	36.71	0.1330	165	- 0.9	1.26	79.80	34.13 ± 3.54	1023.9 ± 106.2
120	1	36.47	0.1090	165	- 0.9	1.21	78.51	37.51 ± 0.59	1125.3 ± 17.7
80	- 1	45.53	1.0150	165	- 0.9	1.29	87.35	28.00 ± 0.64	840.0 ± 19.2
100	0	47.63	1.2250	165	- 0.9	1.26	78.11	30.15 ± 1.73	904.5 ± 51.9
120	1	48.89	1.3510	165	- 0.9	1.23	79.16	31.84 ± 0.64	955.2 ± 19.2
80	- 1	25.43	- 0.9950	210	0	1.32	86.16	24.49 ± 0.14	734.7 ± 4.2
100	0	28.64	- 0.6740	210	0	1.45	87.86	58.77 ± 0.61	1763.1 ± 18.3
120	1	26.85	- 0.8530	210	0	1.49	87.68	50.27 ± 0.11	1508.1 ± 3.3
80	- 1	38.51	0.3130	210	0	1.32	86.05	28.08 ± 1.29	842.4 ± 38.7
100	0	37.60	0.2220	210	0	1.43	87.22	46.89 ± 1.52	1406.7 ± 45.6
120	1	38.96	0.3580	210	0	1.48	86.81	40.77 ± 0.21	1223.1 ± 6.3
80	- 1	49.55	1.4170	210	0	1.41	86.50	29.85 ± 2.78	895.5 ± 83.4
100	0	49.17	1.3790	210	0	1.48	87.66	38.65 ± 1.56	1159.5 ± 46.8
120	1	49.65	1.4270	210	0	1.49	86.57	37.79 ± 0.80	1133.7 ± 24.0
80	- 1	22.83	- 1.2550	260	1	1.29	80.01	52.36 ± 6.71	1570.8 ± 201.3
100	0	29.97	- 0.5410	260	1	1.60	86.43	70.95 ± 3.10	2128.5 ± 93.0
120	1	30.57	- 0.4810	260	1	1.49	87.84	39.56 ± 2.32	1186.8 ± 69.6
80	- 1	34.31	- 0.1070	260	1	1.26	78.50	42.53 ± 4.77	1275.9 ± 143.1
100	0	34.94	- 0.0440	260	1	1.61	86.77	43.11 ± 0.79	1293.3 ± 23.7
120	1	38.45	0.3070	260	1	1.52	88.31	43.18 ± 0.71	1295.4 ± 21.3
80	- 1	46.98	1.1600	260	1	1.26	79.32	22.99 ± 2.37	689.7 ± 71.1
100	0	50.51	1.5130	260	1	1.58	86.45	43.70 ± 0.20	1311.0 ± 6.0
120	1	47.85	1.2470	260	1	1.51	87.07	38.89 ± 0.43	1166.7 ± 12.9



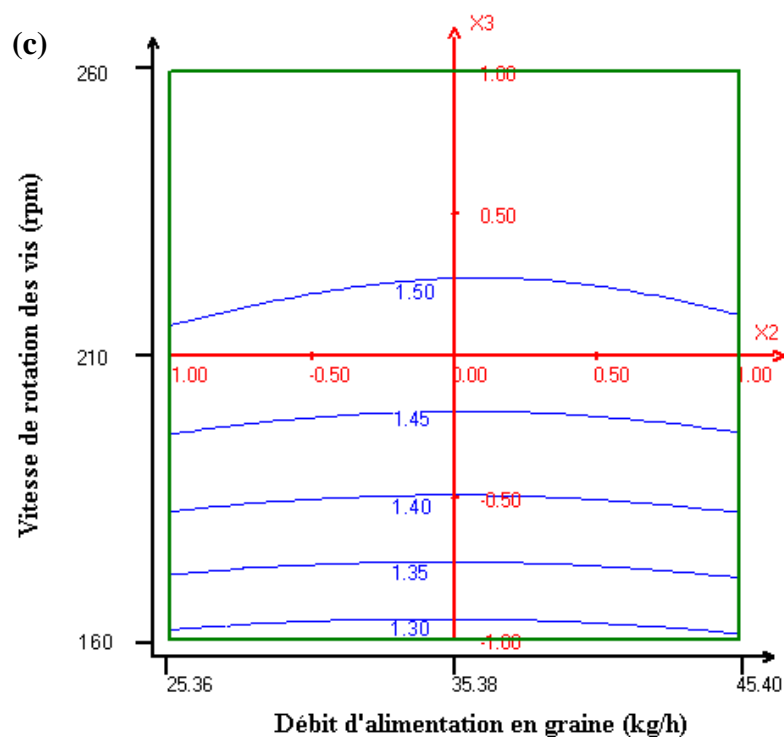


IA: Indice d'acide d'huile séparée par centrifugation (mg KOH/g d'huile)

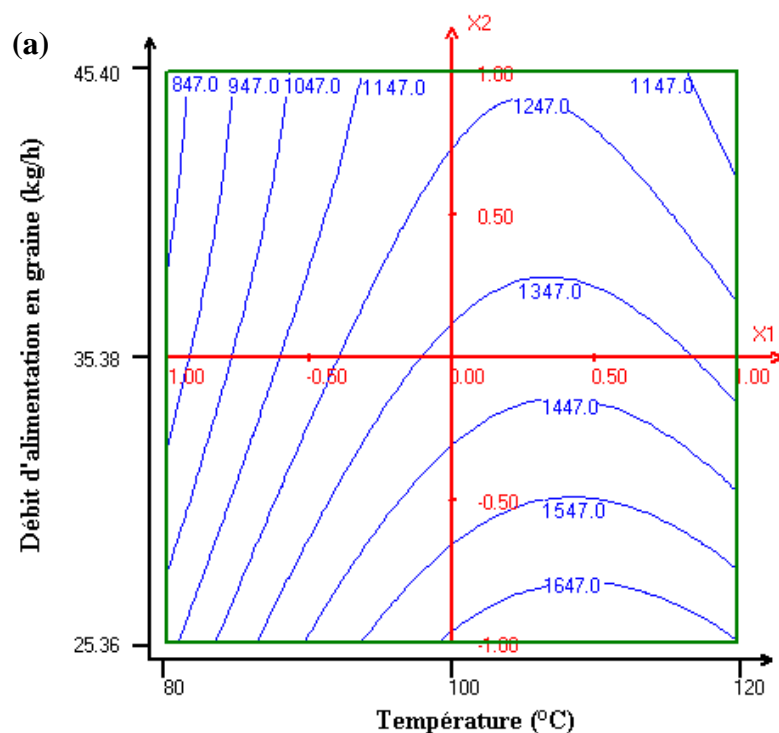


IA: Indice d'acide d'huile séparée par centrifugation (mg KOH/g d'huile)

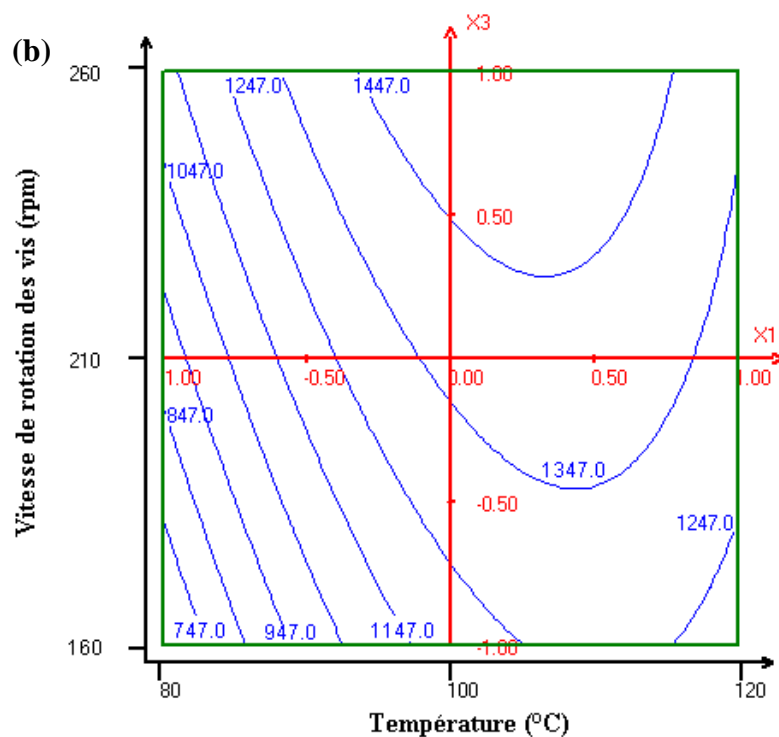
**FIGURE II.25.** Courbes d'isréponse d'indice d'acide pour l'expression d'huile de tournesol classique en extrudeur bi-vis type CLEXTRAL BC 45 équipé du profil 14, à vitesse de rotation des vis constante ( $S_s$  : 210 rpm), débit de graine constant ( $Q_G$  : 35.38 kg/h), puis température constante ( $T$  : 100°C)



**FIGURE II.25.** Courbes d'isoréponse d'indice d'acide pour l'expression d'huile de tournesol classique en extrudeur bi-vis type CLESTRAL BC 45 équipé du profil 14, à vitesse de rotation des vis constante ( $S_S$  : 210 rpm), débit de graine constant ( $Q_G$  : 35.38 kg/h), puis température constante ( $T$  : 100°C) (suite)

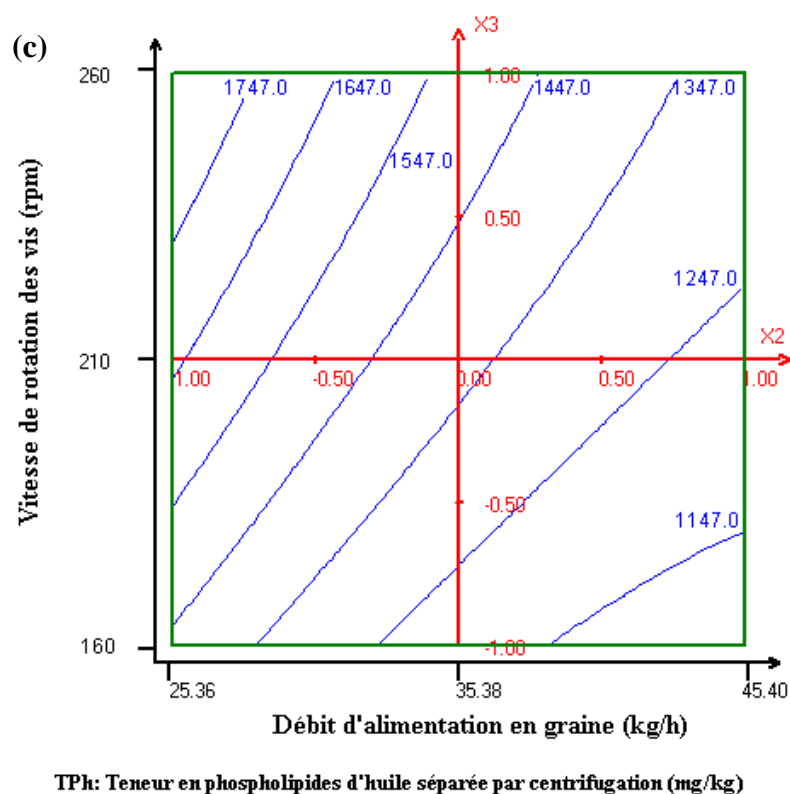


TPH: Teneur en phospholipides d'huile séparée par centrifugation (mg/kg)



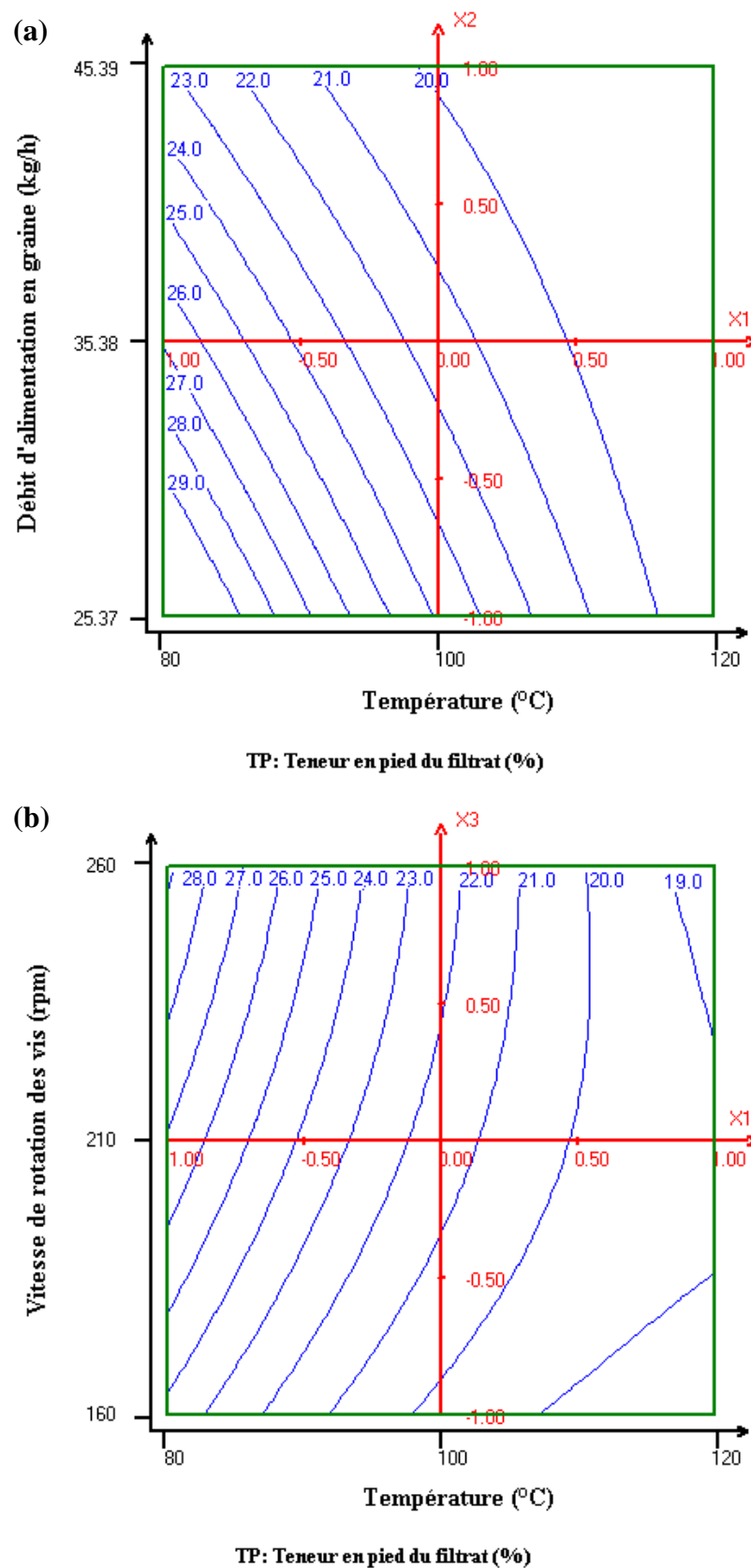
TPH: Teneur en phospholipides d'huile séparée par centrifugation (mg/kg)

**FIGURE II.26.** Courbes d'isoreponse de teneur en phospholipides pour l'expression d'huile de tournesol classique en extrudeur bi-vis type CLEXTRAL BC 45 équipé du profil 14, à vitesse de rotation des vis constante ( $S_S$  : 210 rpm), débit de graine constant ( $Q_G$  : 35.38 kg/h), puis température constante ( $T$  : 100°C)

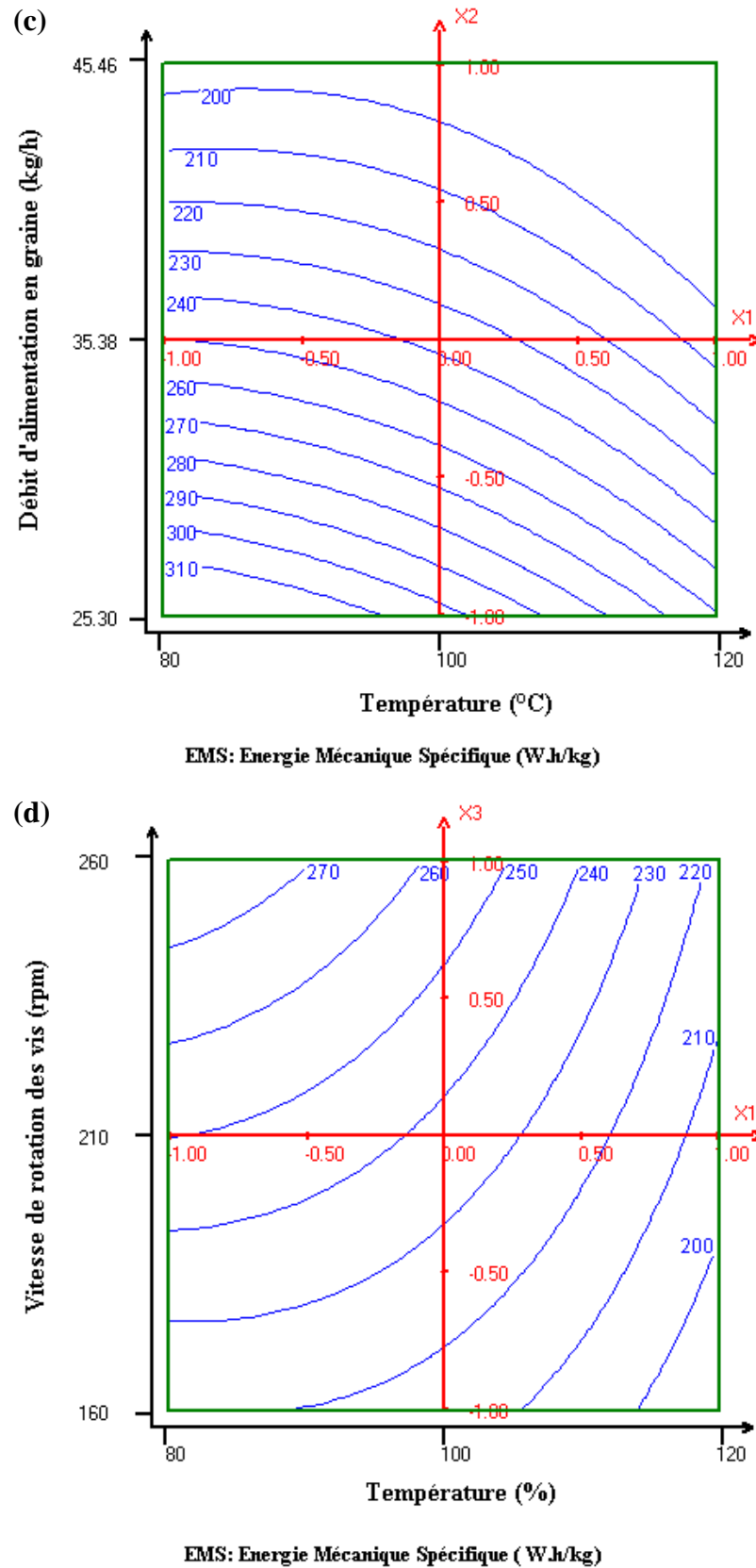


**FIGURE II.26.** Courbes d'isoréponse de teneur en phospholipides pour l'expression d'huile de tournesol classique en extrudeur bi-vis type CLEXTRAL BC 45 équipé du profil 14, à vitesse de rotation des vis constante ( $S_S$  : 210 rpm), débit de graine constant ( $Q_G$  : 35.38 kg/h), puis température constante ( $T$  : 100°C) (suite)

- d) Soulignons enfin que l'analyse de l'influence de la température sur la teneur en pied du filtrat ( $T_P$  : Figure II.27a et b) et l'énergie mécanique spécifique (EMS : Figure II.27c et d) permet de dégager une orientation pour l'optimisation du rendement en huile exprimée. En effet, l'élévation de la température se traduit par une diminution de la teneur en pied du filtrat, et de l'énergie mécanique spécifique consommée. Ce qui confirme l'influence de ce facteur sur la cohésion de la matière et son comportement en écoulement sous les contraintes thermomécaniques exercés dans l'extrudeur bi-vis. Ainsi, l'augmentation de la température pourrait permettre d'atteindre une texture des graines broyées et aplaties dans la première zone, assurant la formation d'un bouchon dynamique efficace dans le contre-filet de pressage, pour des vitesses de vis plus faibles que la borne inférieure du domaine expérimental choisi. Or la diminution de la vitesse de vis est l'orientation la plus favorable au rendement en huile exprimée, d'autant plus qu'elle sera couplée à une diminution du débit de graine.



**FIGURE II.27.** Courbes d'isoreponse de  $T_P$  et EMS pour l'expression d'huile de tournesol classique en extrudeur bi-vis type CLEXTRAL BC 45 équipé du profil 14, à vitesse de rotation des vis constante ( $S_S$  : 210 rpm) puis débit de graine constant ( $Q_G$  : 35.38 kg/h)



**FIGURE II.27.** Courbes d'isoreponse de  $T_P$  et EMS pour l'expression d'huile de tournesol classique en extrudeur bi-vis type CLEXTRAL BC 45 équipé du profil 14, à vitesse de rotation des vis constante ( $S_S$  : 210 rpm) puis débit de graine constant ( $Q_G$  : 35.38 kg/h) (suite)

Cette orientation a effectivement été confirmée expérimentalement (Tableau II.15). Les limites de fonctionnement de l'extrudeur bi-vis équipé du profil 14 ont ainsi été repoussée à une vitesse de rotation des vis de 75 rpm et un débit de graine de 18 kg/h, pour une température de 120°C. Dans ces conditions, la teneur en pied du filtrat n'est plus que de 10%, la teneur en huile du tourteau est inférieure à 12.5%, ce qui conduit à des rendement en huile séparée de 80% et en huile exprimée de 85%.

Par contre, ces rendements élevés sont atteints dans des conditions de productivité faible (6.6 kg d'huile séparée/heure), et un coût en énergie mécanique élevé (EMS : 245 W.h/kg de graine soit 670 W.h/kg d'huile). Par ailleurs, l'augmentation de température est aussi source d'un coût en énergie thermique consommé de l'ordre de 100 W.h/kg de graine (soit 275 W.h/kg d'huile). Enfin, rappelons qu'à température élevée, et dans ces conditions de forte contrainte thermomécanique, l'extraction des phospholipides est favorisée (Tableau II.16), même si l'indice d'acide des huiles séparée reste faible.

**TABLEAU II.16.** Caractérisation des huiles séparées par centrifugation des filtrats obtenus dans les validations expérimentale des orientations du plan d'expériences pour l'expression d'huile de tournesol classique en extrudeur bi-vis type CLEXTRAL BC 45 équipé du profil 14

T (°C)	Q <sub>G</sub> (kg/h)	S <sub>s</sub> (rpm)	Indice d'acide (mg KOH/g)	Indice d'iode (mg iode/100 g)	Phosphore (mg/kg)	Phospholipides (mg/kg)
100	26.21	105	1.35	86.88	33.85 ± 0.68	1015.5 ± 20.4
120	30.15	105	1.49	87.74	39.84 ± 1.45	1195.2 ± 43.5
120	18.06	75	1.42	87.31	96.91 ± 1.45	2907.3 ± 43.5

Cette orientation, qui a le mérite de montrer l'efficacité de pressage de l'extrudeur bi-vis n'est cependant pas celle que nous retiendrons pour la suite de l'étude. En effet, dans la perspective de l'installation d'un étage d'extraction par solvant du tourteau de pressage dans l'extrudeur bi-vis, il n'est pas nécessaire d'atteindre le rendement maximum d'expression d'huile, au prix d'un coût énergétique élevé. Ainsi, rappelons que des rendements en huile séparée par centrifugation proche de 65% peuvent être atteints, pour une température limitée à 80°C, et donc un coût d'énergie thermique très faible, un débit de graine de 45 kg/h et donc une productivité en huile nettement plus élevée (13.4 kg d'huile/heure), et une énergie mécanique consommée de 190 W.h/kg de graine (soit 650 W.h/kg d'huile séparée). Une partie de l'énergie mécanique spécifique consommée est imputable à la présence de la seconde zone de pressage et se traduit par un fort effet de broyage du tourteau avec plus de

**TABLEAU II.15.** Validation expérimentale des orientations du plan d'expériences pour l'expression d'huile de tournesol classique en extrudeur bi-vis type CLEXTRAL BC 45 équipé du profil 14

<b>T</b> (°C)	<b>Q<sub>G</sub></b> (kg/h)	<b>S<sub>S</sub></b> (rpm)	<b>Q<sub>F</sub></b> (kg/h)	<b>T<sub>F</sub></b> (%)	<b>T<sub>P</sub></b> (%)	<b>Q<sub>T</sub></b> (kg/h)	<b>T<sub>H2O</sub></b> (%)	<b>T<sub>Ts</sub></b> (%)	<b>R<sub>G</sub></b> (%)	<b>R<sub>H</sub></b> (%)	<b>R<sub>T</sub></b> (%)	<b>I</b> (A)	<b>EMS</b> (W.h/kg)
80	26.00	105	/	/	/	/	/	/	/	/	/	> 90	/
100	26.21	105	8.25	84.54	15.46	11.25	2.25	14.27	26.6	58.7	86.8	79/84	237.8
120	30.15	105	10.34	84.92	15.08	14.75	1.23	14.88	29.1	64.2	84.1	63/73	172.5
80	19.00	75	/	/	/	/	/	/	/	/	/	> 90	/
100	19.00	75	/	/	/	/	/	/	/	/	/	> 90	/
120	18.06	75	7.32	89.70	10.30	9.87	1.40	12.40	36.4	80.2	85.3	76/86	245.0

T : Température de consigne

S<sub>S</sub> : vitesse de rotation des vis

Q<sub>G</sub> : débit d'alimentation en graine, valeur mesurée (consigne du doseur volumétrique : 19 et 26 kg/h)

Q<sub>F</sub> : débit de filtrat

T<sub>F</sub> : teneur en huile du filtrat

T<sub>P</sub> : teneur en pied du filtrat

Q<sub>T</sub> : débit de tourteau

T<sub>H2O</sub> : teneur en eau du tourteau

T<sub>Ts</sub> : teneur en huile résiduelle du tourteau sec

R<sub>G</sub> : rendement en huile par rapport à la graine

R<sub>H</sub> : rendement en huile par rapport à l'huile

R<sub>T</sub> : rendement en huile exprimée calculé par rapport au tourteau

I : ampérage du courant consommé par le moteur

EMS : Energie Mécanique Spécifique



90% des tailles de particules inférieures à 1 mm en sortie du fourreau (Tableau II.17). Elle pourra être avantageusement mise à profit pour l'extraction par solvant dans cette zone, qui va faire l'objet de la suite de cette étude.

**TABLEAU II.17.** Distribution de la taille de particule du tourteau du plan d'expériences pour l'expression d'huile de tournesol classique en extrudeur bi-vis type CLEXTRAL BC 45 équipé du profil 14

Condition opératoire			Distribution de la taille de particule (%)					
S <sub>s</sub> (rpm)	Q <sub>G</sub> (kg/h)	T (°C)	1 mm	0.8 mm	0.5 mm	0.25 mm	0.125 mm	< 0.125 mm
75	19.00	120	12	6	14	22	44	2
105	26.21	100	5	5	11	24	54	1
105	26.21	120	13	6	13	26	42	0
165	26.21	80	0	0	5	16	73	6
165	35.38	80	3	6	13	30	48	0
165	47.82	80	9	11	15	32	33	0
165	26.21	100	0	1	2	21	73	3
165	35.38	100	1	4	9	36	50	0
165	47.82	100	0	7	10	30	53	0
165	26.21	120	1	4	13	28	54	0
165	35.38	120	2	6	14	35	43	0
165	47.82	120	1	7	12	28	52	0
210	26.21	80	0	2	13	25	60	0
210	35.38	80	3	9	14	29	45	0
210	47.82	80	8	14	19	32	27	0
210	26.21	100	1	1	8	24	66	0
210	35.38	100	1	1	18	66	14	0
210	47.82	100	3	4	11	32	50	0
210	26.21	120	1	1	17	67	14	0
210	35.38	120	1	3	24	59	13	0
210	47.82	120	15	8	21	31	25	0
260	26.21	80	0	1	4	23	71	1
260	35.38	80	1	1	12	24	62	0
260	47.82	80	0	2	10	41	47	0
260	26.21	100	2	2	6	79	11	0
260	35.38	100	2	2	9	84	3	0
260	47.82	100	5	4	14	71	6	0
260	26.21	120	6	2	6	81	5	0
260	35.38	120	4	2	5	32	57	0
260	47.82	120	10	8	18	54	10	0



# *Chapitre III*

*L'extraction de l'huile de graine  
de tournesol en extrudeur bi-vis*



L'étude de l'expression de l'huile des graines de tournesol en extrudeur bi-vis type CLEXTAL BC 45 (Chapitre II) a montré que des rendements en huile supérieurs à 85% peuvent être atteints à partir de la graine entière, sans les étapes préalables d'aplatissage, de cuisson et de séchage nécessaires dans le cas des presses mono-vis. Ces étapes sont réalisées directement dans la première partie du fourreau de l'extrudeur bi-vis. Cependant, le pressage des graines ainsi préparées reste insuffisant pour permettre le déshuilage total, comme dans les presses mono-vis classiques. Dans le meilleur des cas, le tourteau extrudé contient encore 12.5% d'huile par rapport à la matière sèche, pour une teneur en eau du tourteau inférieure à 1.5%. Actuellement, dans les procédés industriels de trituration, un tel tourteau subit une opération d'extraction par l'hexane (Johnson et Lusas, 1983; Wan *et al.*, 1995; Conkerton *et al.*, 1995; Proctor et Bowen, 1996; Hu *et al.*, 1996), permettant d'atteindre une teneur résiduelle finale en huile dans le tourteau variant de 0.5 à 1.5% (Campbell, 1983). L'extraction de l'huile résiduelle du tourteau est alors généralement menée dans des extracteurs continus, à contre-courant, par percolation du solvant sur un lit de particules de tourteau gras. L'efficacité de l'extraction est alors dépendante de la granulométrie et l'humidité du tourteau, en relation avec les étapes préalables de préparation des graines (aplatissage, cuisson, séchage et pressage). Mais rappelons que l'utilisation de l'hexane comme solvant d'extraction impose un environnement anti-déflagrant spécifique.

Les travaux menés sur la mise en œuvre de la technologie bi-vis pour le fractionnement des matières végétales ont permis de montrer que cet appareil peut être efficacement mis en œuvre comme extracteur et séparateur liquide/solide (extraction de polysaccharides pariétaux, de pectines, d'hémicelluloses, de protéines, de polyphénols, etc). Dans la perspective d'une transformation directe des huiles des graines de tournesol, l'injection d'un alcool acidifié à l'acide phosphorique dans l'extrudeur bi-vis a conduit à un rendement d'extraction supérieur à 90% (Lacaze-Dufaure *et al.*, 1999b). Cependant, la conception habituelle des extrudeurs bi-vis ne se prête pas directement à la mise en œuvre de solvant, présentant des risques d'explosion sous contrainte mécanique, en présence d'oxygène, et à faible température.

Parmi les solvants étudiés comme alternative à l'hexane (Mann *et al.*, 1962; Hron *et al.*, 1982; Johnson et Lusas, 1983; Hron et Koltun, 1984; Johnson *et al.*, 1986; Lusas *et al.*, 1990; Hron *et al.*, 1992; Abraham *et al.*, 1993; Hron *et al.*, 1994; Wan *et al.*, 1995; Sineiro *et al.*, 1998; Abu-Arabi *et al.*, 2000; Devittori *et al.*, 2000; Clifford, 2000; Hanmounjai, 2000; Hojilla-Evangelista et Johnson, 2002; Kwiatkowski et Cheryan, 2002; Kiriamiti, 2002;

Gomez et Martinez de la Ossa, 2002), les esters méthyliques d'acétate et d'acide gras d'huiles végétales ont été proposés par plusieurs auteurs (Schultz et Frey, 1938; Cavanagh, 1967; Cavanagh et Couche, 1968; Gérin, 2002). Or les esters méthyliques d'huile de tournesol, actuellement abondamment disponible en raison de leur production comme biocarburant, peuvent aussi être utilisés comme agrosolvant dans de nombreuses applications. Ils sont réputés pour leur grand pouvoir solvant des corps gras, leur absence de toxicité et leur biodégradabilité, leur point d'ébullition élevé et leur facilité de mise en œuvre (Tableau III.1).

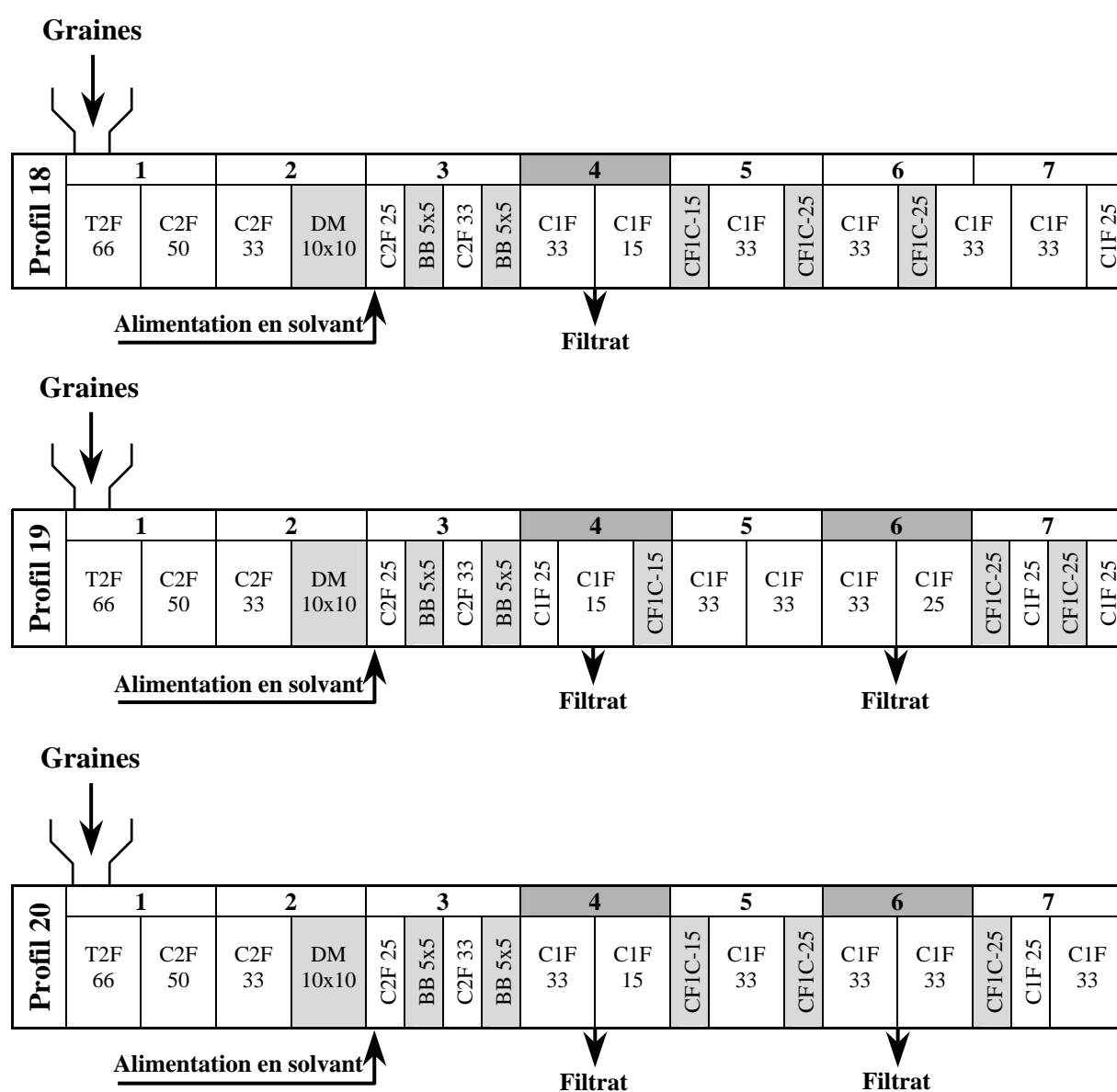
<b>TABLEAU III.1. Caractéristique des esters méthyliques de l'huile de tournesol</b>	
<b>Composition chimique</b>	<b>(%)</b>
Palmitate de méthyle	5.45
Stéarate de méthyle	4.22
Oléate de méthyle	24.43
Linoléate de méthyle	65.51
Autres	0.37
Solubilité dans l'eau	< 1
Point d'ébullition : 218°C à 20 mmHg 322 à 346°C à 747 mmHg	
Chaleur latente de vaporisation : 70 cal/g	
Biodégradabilité : 80% en milieu liquide (Norme OCDE 301 B) 69% en milieu solide	
Densité à 20°C : 0.87 à 0.89	
Point de solidification : - 2°C	
Toxicité orale aigue DL 50 > 2 000 mg/l	
Toxicité poisson LC 50 et bactéries EC <sub>50</sub> > 100 mg/l	

C'est donc ce solvant qui a été retenu pour sa mise en œuvre dans l'extrudeur bi-vis pour l'extraction de l'huile de tournesol.

### III.1. ETUDE DE L'EXTRACTION DIRECTE DE L'HUILE DE TOURNESOL EN EXTRUDEUR BI-VIS

L'étude de l'extraction directe de l'huile de graine de tournesol par l'ester méthylique de tournesol est menée avec l'extrudeur bi-vis type CLEXTAL BC 45 (Annexe 1), équipé d'une pompe débitmétrique permettant d'injecter le solvant dans le fourreau, et de modules de filtration identiques à ceux mis en œuvre pour le pressage des graines (Paragraphe II.1).

Trois profils de vis et deux configurations du fourreau ont été choisis à partir des résultats obtenus lors de l'étude du pressage des graines (Figure III.1) :



**FIGURE III.1.** Configuration et profil de vis de l'extrudeur bi-vis type CLEXTAL BC 45 étudiés pour l'extraction directe de l'huile de tournesol par l'ester méthylique de tournesol

- Le premier profil (n° 18) est installé dans une configuration du fourreau de l'extrudeur à un seul étage de filtration, le module filtrant étant installé en quatrième position. La première partie du profil, jusqu'au 6<sup>ème</sup> module, est identique à celle du profil 14 étudié pour le pressage des graines. Mais le troisième contre-filet est placé dans le 6<sup>ème</sup> module après une vis à pas direct, définissant ainsi une seconde zone de compression de la matière identique à celle installée en aval du filtre.
- Le second profil (n° 19) est installé pour définir une configuration du fourreau de l'extrudeur à deux étages de filtration. Le profil de vis dans la première partie (module 1 à 4) est calqué sur celui du pressage des graines en extrudeur bi-vis. Celui de la deuxième partie (module 5 à 7) est construit pour permettre un pressage efficace en aval du second module de filtration grâce à une séquence de deux contre-filets séparés par un élément de vis à pas direct.
- Le troisième profil de vis (n° 20) est le même que le profil 14, avec une configuration à deux étages de filtration, qui a conduit à une bonne efficacité de pressage de graines.

Pour tous ces profils, l'ester méthylique de tournesol est injecté en tête du module 3, en amont des malaxeurs bilobes, avec un ratio solvant/graine proche de 0.55. Ce ratio correspond à la capacité d'absorption d'ester méthylique de tournesol par la graine broyée, à la température ambiante, proche de 0.6 litre d'ester méthylique par kg de graine.

La température de consigne du fourreau de l'extrudeur est fixée à 80°C. La vitesse de rotation des vis est choisie pour chacun des profils et configuration pour permettre un fonctionnement stable de l'extrudeur, à un débit d'alimentation en graine voisin de 25 kg/h.

Les lots de graines de tournesol utilisés pour cette étude sont de type oléique et classique, fournis par la Toulousaine de Céréale. Leurs teneurs en huile par rapport à la graine sèche et en eau sont respectivement de 42.2% et 6.2% pour l'oléique et 48.5% et 6.6% pour le classique. L'ester méthylique de tournesol est fourni par la société COGNIS France.

Les échantillons de filtrat et de tourteau sont collectés lorsque le régime de fonctionnement stable est atteint, au bout de 20 à 25 minutes en général, et les débits  $Q_F$  et  $Q_T$  sont mesurés.

Le filtrat, constitué du mélange ester méthylique-huile-particules solides, est centrifugé afin de séparer le solide, et la quantité de pied  $T_P$  est mesurée. La teneur en ester méthylique  $T_{SF}$  dans le filtrat clarifié est dosée par chromatographie en phase gazeuse (Annexe 3), et la teneur en huile du filtrat  $T_F$  en est déduite.

La teneur en eau du tourteau  $T_{H20}$  est déterminée selon la norme NF V03-903, et la teneur résiduelle en mélange huile-ester méthylique est déterminée par extraction à l'hexane (Annexe 3). La teneur en ester méthylique est dosée par chromatographie en phase gazeuse, et la teneur en huile résiduelle dans le tourteau en est déduite.

Ces réponses permettent de calculer :

- Les rendements en huile extraite dans le mélange huile-ester méthylique séparé par centrifugation, par rapport à la graine introduite et par rapport à l'huile qu'elles contiennent :

$$R_{EG} = \frac{Q_F \times T_F}{Q_G} \times 100 \text{ et } R_{EH} = \frac{Q_F \times T_F}{Q_G \times T_G} \times 100$$

où  $Q_F$  et  $T_F$  sont les débits et teneurs en huile du filtrat,  $Q_G$  et  $T_G$  sont les débits et teneurs en huile de la graine.

- Le rendement en huile extraite calculé par rapport au tourteau :

$$R_{ET} = \frac{(Q_{Gs} \times T_{Gs}) - (Q_{Ts} \times T_{Ts})}{(Q_{Gs} \times T_{Gs})} \times 100$$

où  $Q_{Gs}$  et  $T_{Gs}$  sont les débits et teneurs en huile de la graine sèche,  $Q_{Ts}$  et  $T_{Ts}$  sont les débits et teneurs en huile résiduelle du tourteau sec.

Enfin, l'énergie mécanique spécifique transmise à la graine est calculée comme précédemment :

$$EMS (W.h/kg) = \frac{P(W)}{Q_G (kg/h)}, \text{ avec } P = \frac{460 (V) \times I (A) \times 0.95 \times S_s (rpm)}{600 (rpm)}$$

où  $I$  est l'ampérage du courant consommé par le moteur,  $Q_G$  est le débit d'alimentation en graine, et  $S_s$  est la vitesse de rotation des vis.

Les résultats obtenus (Tableau III.2) montrent que :

- a) L'injection de l'ester méthylique de tournesol améliore effectivement le rendement en huile extraite. Un gain de plus de 20% est obtenu par comparaison avec le rendement atteint par pressage en l'absence de solvant, dans le cas d'un seul étage de filtration (profil 18 : 63 à 85%).
- b) Comme dans le cas du pressage, le montage d'une seconde zone de filtration (profils 19 et 20) ne permet pas de séparer un filtrat en sortie du second filtre. C'est le premier contre filet en aval du premier filtre qui assure la séparation du mélange huile-ester méthylique.

**TABLEAU III.2.** Conditions opératoires et résultats des essais d'extraction de l'huile de tournesol par l'ester méthylique de tournesol en extrudeur bi-vis type CLEXTRAL BC 45

Profil	Nature de la graine	S <sub>s</sub> (rpm)	Q <sub>G</sub> (kg/h)	Q <sub>S</sub> (kg/h)	Q <sub>S</sub> /Q <sub>G</sub>	FILTRAT							TOURTEAU						R <sub>EG</sub> (%)	R <sub>EH</sub> (%)	R <sub>ET</sub> (%)	I (A)	EMS (W.h/kg)
						Q <sub>F</sub> (kg/h)	T <sub>P</sub> (%)	Q <sub>P</sub> (kg/h)	Q <sub>P</sub> /Q <sub>G</sub> (%)	T <sub>SF</sub> (%)	T <sub>F</sub> (%)	T <sub>F</sub> /T <sub>SF</sub>	Q <sub>T</sub> (kg/h)	T <sub>TS</sub> (%)	T <sub>ST</sub> (%)	T <sub>TS</sub> /T <sub>ST</sub>	T <sub>TS</sub> +T <sub>ST</sub> (%)	T <sub>H2O</sub> (%)					
18	Oléique	166	23.79	0	0	5.43	9	0.49	2.05	0	91	/	16.29	23.47	0	/	23.47	7.81	20.8	52.3	62.7	48/50	249.0
	Oléique	166	23.07	12.5	0.54	17.97	3	0.54	2.34	59.39	37.61	0.63	14.33	10.28	9.96	1.03	20.24	5.87	29.3	73.8	84.9	68/75	374.7
19	Oléique	210	25.28	12.50	0.49	18.78	10	1.88	7.43	50.64	39.36	0.78	14.58	10.29	9.15	1.12	19.44	1.54	29.1	73.3	85.3	58/75	402.4
20	Oléique	175	27.30	0	0	6.74	13	0.88	3.21	0	87	/	14.52	16.91	0	/	16.91	2.99	21.5	54.4	77.9	61/63	289.5
	Oléique	210	22.30	12.50	0.56	19.94	10	1.99	8.94	54.87	35.13	0.64	14.20	7.93	9.88	0.80	17.81	6.20	31.4	79.7	88.0	54/56	377.2
	Classique	210	25.43	0	0	10.82	33	3.57	14.04	0	67	/	14.37	19.57	0	/	19.57	1.12	28.6	63.2	75.9	53/56	327.9
	Classique	210	21.84	12.50	0.57	21.32	14	2.98	13.67	51.60	34.40	0.67	11.46	8.89	7.68	1.16	16.57	1.08	33.4	73.8	89.8	49/54	360.7

Température de consigne 80°C

Q<sub>G</sub> : débit d'alimentation en graine, valeur mesurée (consigne à 23 kg/h)

Q<sub>S</sub> : débit d'alimentation en solvant

Q<sub>F</sub> : débit de filtrat

T<sub>P</sub> : teneur en pied du filtrat

T<sub>SF</sub> : teneur en solvant du filtrat

T<sub>F</sub> : teneur en huile du filtrat

Q<sub>T</sub> : débit de tourteau

T<sub>TS</sub> : teneur en huile résiduelle du tourteau sec

T<sub>ST</sub> : teneur en solvant du tourteau

T<sub>H2O</sub> : teneur en eau du tourteau

R<sub>EG</sub> : rendement en huile extraite séparée par centrifugation par rapport à la graine

R<sub>EH</sub> : rendement en huile extraite séparée par centrifugation par rapport à l'huile contenue dans la graine

R<sub>ET</sub> : rendement en huile extraite calculé par rapport au tourteau

I : intensité du courant moteur

EMS : Energie Mécanique Spécifique



La séquence de contre-filets conduisant aux meilleurs résultats pour le pressage avec les deux modules de filtration (profil 14) conduit aussi aux meilleurs rendements d'extraction (profil 20 : 88% à partir de la graine de tournesol oléique).

- c) L'injection de l'ester méthylique dans le module 3, dans la zone de préparation de la matière, ne se traduit pas par une augmentation de la quantité de particules entraînées au filtrat, voire même la diminue, comme le montre le rendement en pied par rapport à la graine introduite ( $Q_P/Q_G \times 100$ ). Ainsi le rendement en huile séparée dans l'ester méthylique par rapport à la graine est bien amélioré, de près de 10%, tout comme celui par rapport à l'huile contenue dans la graine.
- d) L'injection de l'ester méthylique dans le fourreau se traduit par une augmentation systématique, pour les trois profils de vis, de l'énergie mécanique spécifique rapportée à la graine seule. Ce qui traduit l'effort mécanique supplémentaire requis au niveau du premier contre-filet pour le pressage de mélange, contenant une plus grande proportion de liquide que lors du pressage des graines sans solvant. Cette augmentation de l'EMS n'est cependant pas directement corrélable au rendement d'extraction d'huile puisque les meilleurs rendements ne sont pas obtenus pour la plus grande consommation d'énergie mécanique. Le rendement atteint résulte d'une contribution de la force de pressage, qui est corrélable à l'énergie mécanique spécifique, et du temps de séjour de la matière dans le bouchon dynamique, qui est corrélable au profil de vis, à la vitesse de rotation des vis et au débit de graine et de solvant.
- e) Remarquons enfin que la différence observée lors du pressage en extrudeur bi-vis des premiers lots de tournesol oléique et classique (Paragraphe II.1), n'apparaît plus avec les nouveaux lots dans le cas du profil 20 (= 11). Ceci tend à montrer une fois de plus l'efficacité de ce profil. Le rendement en huile exprimée, calculé par rapport à la teneur en huile résiduelle dans le tourteau, est même un peu plus élevé à partir de la graine oléique ( $R_{ET}$  : 78%) qu'à partir de la graine classique ( $R_{ET}$  : 76%), en l'absence de solvant. Ceci peut s'expliquer par la plus faible vitesse de rotation des vis dans le premier cas (175 rpm) que dans le second (200 rpm). Rappelons qu'une diminution de cette vitesse de rotation des vis permet d'augmenter le temps de séjour dans la zone de pressage (Paragraphe II.2). Par contre, le rendement en huile séparée après centrifugation reste plus élevé dans le cas de la graine classique ( $R_{EG}$  : 29% et  $R_{EH}$  : 63%) que pour la graine oléique ( $R_{EG}$  : 22% et  $R_{EH}$  : 54%), du fait de sa plus haute teneur en huile (classique : 48.5% et oléique 42.2%). Et cela en dépit d'une plus forte proportion de pied dans le filtrat ( $T_P$  : 33% pour le classique et  $T_P$  : 13% pour l'oléique). Ce dernier point

confirme bien la différence de texture entre les deux graines. L'injection de l'ester méthylique dans le fourreau ne modifie pas le moins bon comportement de la graine classique, comme le montre le rendement en pied par rapport à la graine introduite ( $Q_P/Q_G \times 100$ ), mais l'extraction de l'huile reste très efficace puisque le rendement en huile extraite par le solvant  $R_{ET}$  est voisin de 90%, et le rendement en huile par rapport à la graine reste élevé (33%).

Au vu de ces résultats, l'augmentation du taux de solvant devrait permettre d'améliorer encore l'épuisement du tourteau en huile. C'est effectivement ce qui est observé pour la graine oléique, avec les profils 18 et 19 (Tableau III.3). Cependant, si le gain de rendement en huile extraite est significatif (3 à 6%) pour une augmentation du débit d'ester méthylique de 12.5 à 16.5 kg/h, il n'apparaît pas proportionnel à cette forte élévation du taux de solvant, de près de 75%, et le tourteau n'est pas épuisé (7% d'huile résiduelle dans le meilleur des cas).

**TABLEAU III.3.** Résultats expérimentaux pour une augmentation du débit d'ester méthylique de tournesol dans l'extrudeur bi-vis type CLEXTAL BC 45 lors de l'extraction de l'huile de graine de tournesol

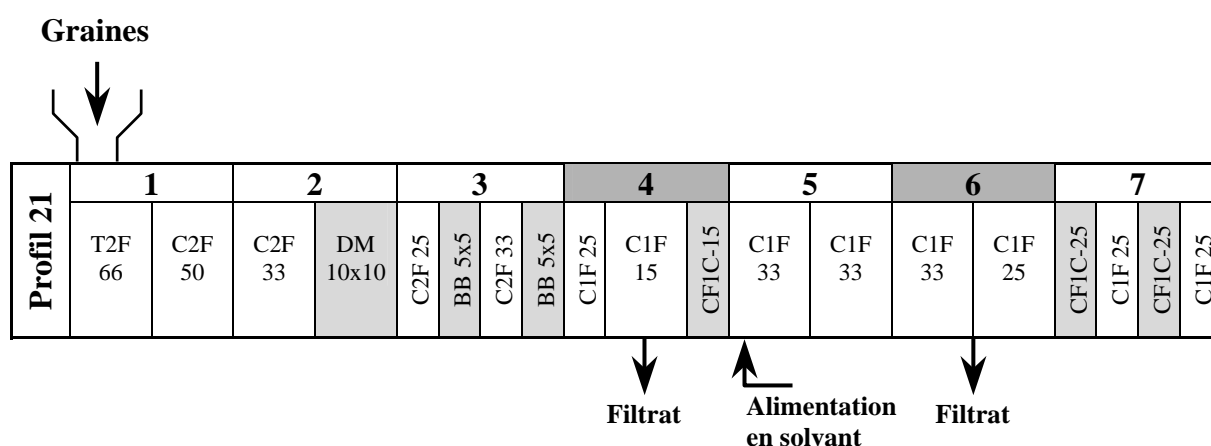
Profil	Nature de la graine	S <sub>s</sub> (rpm)	Q <sub>G</sub> (kg/h)	Q <sub>s</sub> (kg/h)	Q <sub>s</sub> /Q <sub>G</sub>	T <sub>SF</sub> (%)	T <sub>F</sub> (%)	T <sub>F</sub> /T <sub>SF</sub>	T <sub>Ts</sub> (%)	T <sub>ST</sub> (%)	T <sub>Ts</sub> /T <sub>ST</sub>	T <sub>Ts</sub> +T <sub>ST</sub> (%)	R <sub>ET</sub> (%)
18	Oléique	166	23.07	12.5	0.54	59.39	37.61	0.63	10.28	9.96	1.03	20.24	84.9
	Oléique	166	26.36	16.5	0.63	65.73	30.27	0.46	7.76	10.21	0.76	17.97	90.7
19	Oléique	210	25.28	12.50	0.49	50.64	39.36	0.78	10.29	9.15	1.12	19.44	85.3
	Oléique	210	26.67	16.50	0.62	61.12	31.88	0.52	9.15	10.68	0.86	19.83	88.7

Si cette valeur de teneur en huile résiduelle est nettement plus faible que celle obtenue en l'absence d'ester méthylique de tournesol, plusieurs observations pourraient expliquer pourquoi l'épuisement du tourteau n'est pas total. En effet, l'extrudeur bi-vis est considéré comme un contacteur liquide/solide très efficace, dans lequel les limitations des cinétiques d'échange de matière liées aux phénomènes de diffusion sont très fortement réduites. Dans la zone de préparation de la matière, mettant en jeu la séquence de malaxeur DM-BB-BB, et dans la zone de pressage (contre-filet en aval du filtre), il est raisonnable de supposer que les phénomènes de diffusion de l'ester méthylique dans le solide contribuent peu à la cinétique d'extraction. La présence de l'ester méthylique en proportion équivalente à l'huile dans le tourteau atteste de la bonne pénétration du solvant dans le solide. L'entraînement du mélange

huile-ester méthylique hors du solide est surtout lié à l'efficacité du pressage. Celle-ci n'est pas pénalisée par la présence du solvant, puisque, dans des conditions opératoires équivalentes, la teneur en huile + ester méthylique du tourteau est plus faible que la teneur en huile obtenue par pressage simple sans solvant. Ceci pourrait traduire la moindre viscosité du mélange huile-ester méthylique par comparaison avec l'huile. Par contre, le ratio huile/ester méthylique est toujours nettement supérieur dans le tourteau que dans le filtrat séparé. Ce qui indique que l'affinité de la fraction huile résiduelle pour le solide est plus grande que pour le solvant; outre les phénomènes de diffusion dans le solide, la solvation des lipides résiduels pourrait aussi contribuer à la cinétique d'extraction comme dans le cas de l'extraction des protéines du tourteau (Leyris, 1998) ou de celle de hémicelluloses de coque de tournesol (Lalou, 1995). Avec l'augmentation du taux de solvant, l'amélioration du rendement d'extraction nécessitera aussi l'augmentation du temps de contact avec le solide. Ce qui peut être obtenu en définissant dans l'extrudeur bi-vis une zone d'extraction par l'ester méthylique de l'huile résiduelle contenue dans le tourteau issu du pressage des graines.

### III.2. ETUDE DE L'EXPRESSION ET DE L'EXTRACTION DE L'HUILE DE TOURNESOL EN EXTRUDEUR BI-VIS

L'étude de la combinaison des opérations d'expression de l'huile de graine de tournesol et d'extraction par l'ester méthylique de l'huile résiduelle du tourteau de pressage est menée dans l'extrudeur bi-vis type CLEXTRAL BC 45 avec la configuration suivante (Figure III.2).



**FIGURE III.2.** Configuration et profil de vis n° 21 de l'extrudeur bi-vis type CLEXTRAL BC 45 mis en œuvre pour l'expression et l'extraction combinée de l'huile des graines de tournesol

- Les quatre premiers modules définissent la zone de préparation et de pressage des graines, avec un premier module filtrant installé en position 4.
- Les trois modules 5, 6 et 7 définissent la zone d'extraction de l'huile résiduelle du tourteau de pressage par l'ester méthylique injecté en tête du module 5 et un second module filtrant est installé en position 6.

Le profil de vis adopté est le même que le profil 19 testé précédemment pour l'extraction directe de l'huile de graine par l'ester méthylique. Bien qu'il ne conduise pas aux meilleurs rendements d'extraction dans cette configuration à un seul étage d'extraction, ce profil a été préféré au profil 20 (équivalent au profil 14 par une configuration en simple pressage) pour permettre l'injection du solvant en tête du module 5, l'installation du filtre au module 6 et la mise en place du couple de contre-filets séparés par une vis à pas direct dans le module 7. L'injection de solvant dans le cinquième module équipé de la séquence des doubles contre-filets séparés par une vis à pas direct, comme pour le profil 20, est très difficile compte tenu de la pression exercée dans la matière qui remplit cette zone. Le contre-filet assurant le pressage de la graine en fin de première zone du fourreau est placé dans le cinquième module, en aval immédiat du filtre.

Les graines de tournesol sont du même lot que les précédents (oléique : 42.2% d'huile et 6.2% d'eau, classique : 48.5% et 6.6% d'eau). La température de consigne est fixée à 80°C et la vitesse de rotation des vis à 210 rpm.

Les filtrats issus des deux modules de filtration sont collectés en régime de fonctionnement stationnaire, et leur composition caractérisée comme précédemment après centrifugation des pieds. Les réponses étudiées sont :

- $T_{P1}$  et  $T_{F1}$ , les teneurs en pied et en huile du premier filtrat de l'étage d'expression des graines mesurées après séparation par centrifugation.
- $T_{P2}$  et  $T_{F2}$ , les teneurs en pied et en huile du second filtrat de l'étage d'extraction par le solvant mesurées après séparation par centrifugation, et  $T_{SF2}$ , la teneur en solvant du second filtrat dosée par chromatographie en phase gazeuse.
- $T_{Ts}$ ,  $T_{ST}$ , et  $T_{H2O}$ , les teneurs en huile résiduelle du tourteau sec, en solvant, et en eau du tourteau obtenu en sortie d'extrudeur.
- $R_G$  et  $R_H$ , les rendements en huile exprimée et séparée par centrifugation, calculés par rapport à la graine et par rapport à l'huile qu'elles contiennent :

$$R_G = \frac{Q_{F1} \times T_{F1}}{Q_G} \times 100 \text{ et } R_H = \frac{Q_{F1} \times T_{F1}}{Q_G \times T_G} \times 100$$

- $R_{EG}$  et  $R_{EH}$ , les rendements en huile extraite dans le mélange huile-solvant séparé par centrifugation, calculés par rapport à la graine et par rapport à l'huile qu'elles contiennent :

$$R_{EG} = \frac{Q_{F2} \times T_{F2}}{Q_G} \times 100 \text{ et } R_{EH} = \frac{Q_{F2} \times T_{F2}}{Q_G \times T_G} \times 100$$

- $R_{Tot}$ , le rendement total en huile exprimée et extraite :  $R_{Tot} = R_H + R_{EH}$
- $R_{ET}$ , le rendement total en huile exprimée et extraite calculé par rapport au tourteau :

$$R_{ET} = \frac{(Q_{Gs} \times T_{Gs}) - (Q_{Ts} \times T_{Ts})}{(Q_{Gs} \times T_{Gs})} \times 100$$

- EMS, l'Energie Mécanique Spécifique transmise à la matière.

$$EMS (W.h/kg) = \frac{P (W)}{Q_G (kg/h)}, \text{ avec } P = \frac{460 (V) \times I (A) \times 0.95 \times S_s (rpm)}{600 (rpm)}$$

A la différence de l'extraction directe de l'huile par l'ester méthylique (Paragraphe III.1) pour laquelle la séparation liquide-solide s'effectue uniquement dans le premier module de filtration, le comportement des graines de tournesol oléique et classique s'avère nettement différent lors de la combinaison de l'expression et de l'extraction par solvant en deux zones de l'extrudeur.

### III.2.1. Cas du tournesol oléique

Les résultats obtenus avec la graine de tournesol oléique (Tableau III.4) montrent que :

- a) L'efficacité de la première zone de pressage ( $R_G$  : 16 -17%,  $R_H$  : 41- 43%) est équivalente à celle obtenue avec la configuration de l'extrudeur bi-vis en simple pressage, pour le profil 11, pour une même température et un débit de graine voisin, mais une vitesse de rotation des vis deux fois plus faible (Tableau II.1, profil 11 :  $R_G$  : 19%,  $R_H$  : 47%). Ce rendement en huile séparée par pressage pourrait être nettement amélioré en diminuant la vitesse de rotation des vis, c'est à dire en augmentant le temps de séjour dans le bouchon dynamique formé au premier contre-filet.
- b) L'extraction de l'huile résiduelle contenue dans le tourteau de pressage par l'ester méthylique injecté dans la seconde zone de l'extrudeur est efficace puisqu'elle permet de séparer 23 à 34% de l'huile initialement contenue dans la graine, en fonction du débit de solvant injecté, et le taux de pied entraîné au filtrat reste faible. Cependant, bien que le taux d'huile résiduelle dans le tourteau en sortie d'extrudeur ( $T_{Ts}$  : 7.6 à 8.6%) soit plus

**TABEAU III.4.** Résultats expérimentaux pour l'expression et l'extraction combinée de l'huile de tournesol en extrudeur bi-vis type CLEXTRAL BC 45 équipé du profil 21

Nature de la graine	Q <sub>G</sub> (kg/h)	Q <sub>F1</sub> (kg/h)	T <sub>P1</sub> (%)	T <sub>F1</sub> (%)	R <sub>G</sub> (%)	R <sub>H</sub> (%)	Q <sub>S</sub> (kg/h)	Q <sub>S</sub> /Q <sub>G</sub>	Q <sub>F2</sub> (kg/h)	T <sub>P2</sub> (%)	T <sub>SF2</sub> (%)	T <sub>F2</sub> (%)	R <sub>EG</sub> (%)	R <sub>EH</sub> (%)	R <sub>Tot</sub> (%)	Q <sub>T</sub> (kg/h)	T <sub>H2O</sub> (%)	T <sub>ST</sub> (%)	T <sub>Ts</sub> (%)	R <sub>ET</sub> (%)	I (A)	EMS (W.h/kg)
Oléique	25.31	5.07	15	85	17.0	42.9	12.50	0.49	11.60	1	78.83	20.17	9.2	23.3	66.2	17.31	2.05	18.85	8.56	85.6	59/62	365.7
Oléique	26.58	5.10	16	84	16.1	40.6	16.50	0.62	14.73	7	68.67	24.33	13.5	34.0	74.6	18.42	2.07	23.70	7.63	87.0	63/68	376.9

Température de consigne : 80°C

Vitesse de rotation des vis : 210 rpm

Q<sub>G</sub> : débit d'alimentation en graine, valeur mesurée (consigne à 23 kg/h pour l'oléique et à 29 kg/h pour le classique)

Q<sub>S</sub> : débit d'alimentation en solvant

Q<sub>F1</sub> : débit de filtrat au premier filtre

Q<sub>F2</sub> : débit de filtrat au second filtre

Q<sub>T</sub> : débit de tourteau

T<sub>P1</sub> : teneur en pied du filtrat 1

T<sub>P2</sub> : teneur en pied du filtrat 2

T<sub>F1</sub> : teneur en huile du filtrat 1

T<sub>SF2</sub> : teneur en solvant du filtrat 2

T<sub>F2</sub> : teneur en huile du filtrat 2

T<sub>H2O</sub> : teneur en eau et matières volatiles du tourteau

T<sub>ST</sub> : teneur en solvant du tourteau

T<sub>Ts</sub> : teneur en huile résiduelle du tourteau sec

R<sub>G</sub> : rendement en huile exprimée séparée par centrifugation du filtrat 1 par rapport à la graine

R<sub>H</sub> : rendement en huile exprimée séparée par centrifugation du filtrat 1 par rapport à l'huile contenue dans la graine

R<sub>EG</sub> : rendement en huile extraite séparée par centrifugation du filtrat 2 par rapport à la graine

R<sub>EH</sub> : rendement en huile extraite séparée par centrifugation du filtrat 2 par rapport à l'huile contenue dans la graine

R<sub>Tot</sub> : R<sub>H</sub>+R<sub>EH</sub>, rendement en huile exprimée et extraite séparée par centrifugation par rapport à l'huile contenue dans la graine

R<sub>ET</sub> : rendement en huile exprimée et extraite calculée par rapport à l'huile résiduelle du tourteau

I : intensité du courant moteur

EMS : Energie Mécanique Spécifique par rapport à la graine

faible que celui obtenu avec le même profil de vis mais pour la configuration en extraction directe de l'huile (Tableau III.3 et profil 19,  $T_{Ts}$  : 9 à 10%), le rendement en huile  $R_{ET}$  reste équivalent et même inférieur pour le taux de solvant le plus élevé ( $Q_S/Q_G$  : 0.62). Ce résultat est imputable au fait que l'efficacité de pressage dans le cas de la configuration en 2 zones est moins efficace dans le second étage d'extraction ( $T_{ST}+T_{Ts}$  : 27.5 à 31.3%) que dans le cas de la configuration en extraction directe au niveau du premier module de filtration ( $T_{ST}+T_{Ts}$  : 19.4 à 19.8%). Le rendement d'extraction pourrait être amélioré d'une part en diminuant la vitesse de rotation des vis, et d'autre part en installant un contre-filet à pas réduit (CF1C-15) à la place du premier contre-filet CF1C-25 dans le module 7, ce dernier assurant un meilleur pressage du mélange.

### III.2.2. Cas du tournesol classique

Le comportement des graines de tournesol classique apparaît bien différent puisque même en l'absence de solvant injecté dans la seconde zone de l'extrudeur bi-vis, le rendement en huile séparée au premier filtrat est de 27% par rapport à la graine et de 60% par rapport à l'huile contenue dans les graines (Tableau III.5). L'injection de l'ester méthylique dans la seconde zone de l'extrudeur ne modifie pas ce résultat. Le taux de pied élevé séparé au premier filtrat (26 à 31%) traduit bien la plus grande fragilité de la graine classique déjà observée précédemment.

Le gain de rendement observé grâce à l'injection du solvant dans la seconde zone de l'extrudeur apparaît faible (2.5 à 3.5%), mais ce résultat est lié à la très forte proportion de particule à nouveau entraînée avec le second filtrat ( $T_{P2}$  : 44 à 51%). Par contre, le taux d'huile résiduelle dans le tourteau en sortie d'extrudeur est nettement plus faible (4.5 à 5.2%) que précédemment obtenu avec une extraction directe de l'huile par l'ester méthylique.



En conclusion, la mise en œuvre de l'extrudeur bi-vis comme extracteur des huiles de graine de tournesol par l'ester méthylique de tournesol permet d'atteindre des rendements en huile extraite supérieurs à ceux obtenus avec l'extrudeur mis en œuvre comme presse, en l'absence de solvant. Dans le cas de l'injection de l'ester méthylique dans la zone de préparation des graines, le mélange huile-ester méthylique est séparé dans le premier module de filtration, comme l'est l'huile lors du pressage des graines en extrudeur bi-vis. Le gain de rendement en huile extraite calculé par rapport à la teneur en huile résiduelle dans le tourteau est de 20 à 30%, par comparaison au rendement de pressage, selon la nature de la graine

**TABEAU III.5.** Résultats expérimentaux pour l'expression et l'extraction combinée de l'huile de tournesol en extrudeur bi-vis type CLEXTRAL BC 45 équipé du profil 21

Nature de la graine	Q <sub>G</sub> (kg/h)	Q <sub>F1</sub> (kg/h)	T <sub>P1</sub> (%)	T <sub>F1</sub> (%)	R <sub>G</sub> (%)	R <sub>H</sub> (%)	Q <sub>S</sub> (kg/h)	Q <sub>S</sub> /Q <sub>G</sub>	Q <sub>F2</sub> (kg/h)	T <sub>P2</sub> (%)	T <sub>SF2</sub> (%)	T <sub>F2</sub> (%)	R <sub>EG</sub> (%)	R <sub>EH</sub> (%)	R <sub>Tot</sub> (%)	Q <sub>T</sub> (kg/h)	T <sub>H2O</sub> (%)	T <sub>ST</sub> (%)	T <sub>Ts</sub> (%)	R <sub>ET</sub> (%)	I (A)	EMS (W.h/kg)
Classique	30.08	11.03	26	74	27.1	59.8	0	0	0	0	0	0	0	0	59.8	15.48	0.99	0	17.65	80.2	57/60	297.5
Classique	28.05	11.43	31	69	28.0	61.8	12.50	0.45	15.20	51	46.79	2.21	1.2	2.7	64.4	12.20	2.40	22.96	5.17	95.2	52/56	294.5
Classique	29.24	11.27	30	70	27.0	59.6	16.50	0.56	20.34	44	53.73	2.27	1.6	3.5	63.0	11.57	2.72	23.33	4.55	96.1	51/55	277.3

Température de consigne : 80°C

Vitesse de rotation des vis : 210 rpm

Q<sub>G</sub> : débit d'alimentation en graine, valeur mesurée (consigne à 23 kg/h pour l'oléique et à 29 kg/h pour le classique)

Q<sub>S</sub> : débit d'alimentation en solvant

Q<sub>F1</sub> : débit de filtrat au premier filtre

Q<sub>F2</sub> : débit de filtrat au second filtre

Q<sub>T</sub> : débit de tourteau

T<sub>P1</sub> : teneur en pied du filtrat 1

T<sub>P2</sub> : teneur en pied du filtrat 2

T<sub>F1</sub> : teneur en huile du filtrat 1

T<sub>SF2</sub> : teneur en solvant du filtrat 2

T<sub>F2</sub> : teneur en huile du filtrat 2

T<sub>H2O</sub> : teneur en eau et matières volatiles du tourteau

T<sub>ST</sub> : teneur en solvant du tourteau

T<sub>Ts</sub> : teneur en huile résiduelle du tourteau sec

R<sub>G</sub> : rendement en huile exprimée séparée par centrifugation du filtrat 1 par rapport à la graine

R<sub>H</sub> : rendement en huile exprimée séparée par centrifugation du filtrat 1 par rapport à l'huile contenue dans la graine

R<sub>EG</sub> : rendement en huile extraite séparée par centrifugation du filtrat 2 par rapport à la graine

R<sub>EH</sub> : rendement en huile extraite séparée par centrifugation du filtrat 2 par rapport à l'huile contenue dans la graine

R<sub>Tot</sub> : R<sub>H</sub>+R<sub>EH</sub>, rendement en huile exprimée et extraite séparée par centrifugation par rapport à l'huile contenue dans la graine

R<sub>ET</sub> : rendement en huile exprimée et extraite calculée par rapport à l'huile résiduelle du tourteau

I : intensité du courant moteur

EMS : Energie Mécanique Spécifique par rapport à la graine



(oléique ou classique), le profil de vis et le taux de solvant. Des rendements supérieurs à 90%, avec une teneur en huile résiduelle dans le tourteau inférieure à 10%, sont obtenus avec les deux types de graines à une température de 80°C et une énergie mécanique consommée équivalente à celle requise pour atteindre les meilleurs rendements de pressage (80%).

La mise en œuvre de l'extrudeur bi-vis comme presse et extracteur grâce à l'injection de l'ester méthylique dans une seconde zone du fourreau après pressage et séparation de l'huile dans une première zone, permet d'améliorer encore ces résultats, avec des teneurs en huile résiduelle dans le tourteau inférieures à 8% dans le cas de la graine oléique et 5% dans le cas de la graine classique. Dans ce dernier cas le rendement cumulé en huile exprimée et en huile extraite par le solvant est supérieur à 95%.

Comme dans le cas du pressage simple des graines en extrudeur bi-vis (Paragraphe II.2 et II.4) plusieurs facteurs vont permettre d'optimiser le rendement en huile séparée au premier filtrat et en huile extraite dans l'ester méthylique au second filtrat.

### **III.3. ETUDE DE L'INFLUENCE DES PRINCIPAUX FACTEURS SUR L'EXPRESSION ET L'EXTRACTION DE L'HUILE DE TOURNESOL DANS L'EXTRUDEUR BI-VIS**

L'étude de l'influence de la température sur l'expression de l'huile en extrudeur bi-vis (Paragraphe II.2.1) a montré qu'une température de 80°C permettait d'atteindre des rendements de pressage élevés. L'énergie thermique consommée est alors très faible, du fait de l'autoéchauffement de la matière lors du pressage. Le gain d'énergie mécanique spécifique consommée lors d'une élévation de la température est compensé par une augmentation de l'énergie thermique consommée. La température a donc été conservée à 80°C pour la consigne dans le fourreau de l'extrudeur.

Les deux autres facteurs qui agissent sur le temps de séjour de la matière dans l'extrudeur bi-vis et sur l'énergie mécanique spécifique sont la vitesse de rotation des vis et le débit de graine. Le débit d'ester méthylique agira sur l'extraction de l'huile résiduelle du tourteau de pressage.

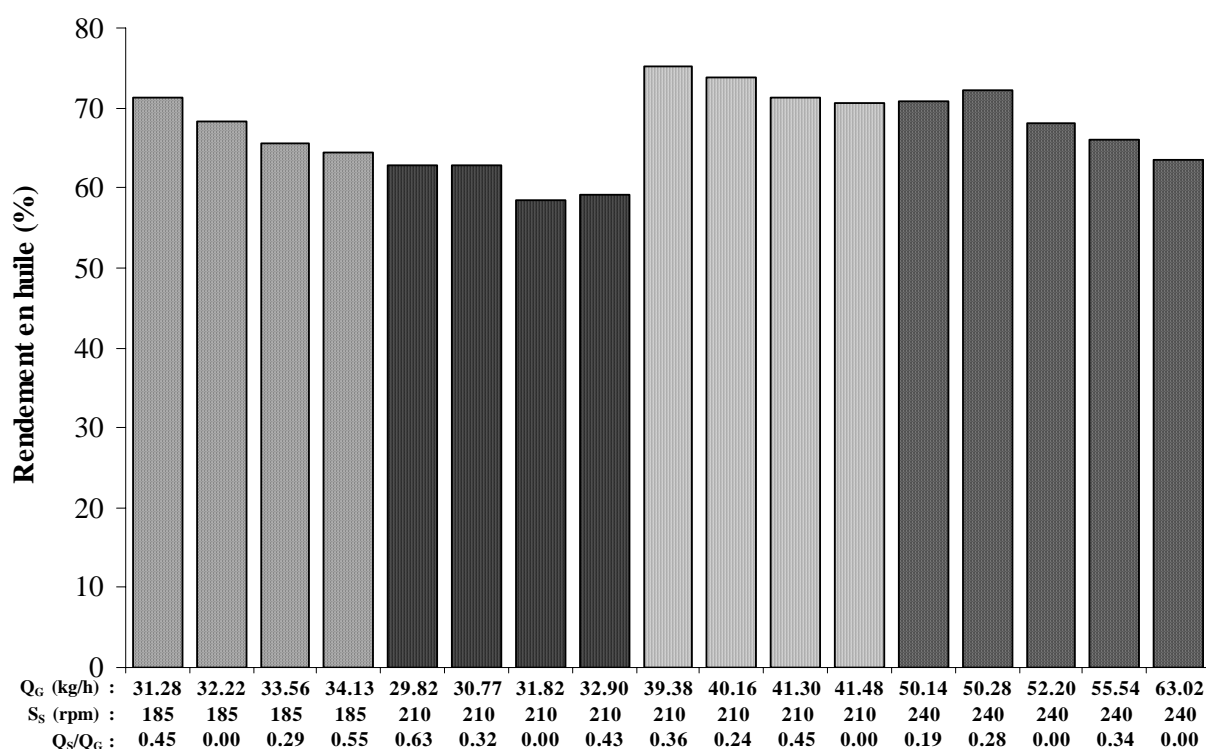
L'influence de ces trois facteurs a donc été étudiée pour l'expression et l'extraction combinée de l'huile de graine de tournesol classique (47.4% d'huile et 5.0% d'eau) dans l'extrudeur bi-vis.

La configuration et le profil de vis sont les mêmes que précédemment (profil 21, Figure III.2) et les réponses étudiées sont identiques.

Les résultats obtenus sont rassemblés dans le tableau III.6.

- a) **Dans la première partie de l'extrudeur bi-vis**, l'efficacité de pressage, traduite par le rendement en huile séparée après centrifugation du premier filtrat  $R_H$ , varie en fonction du couple vitesse de rotation des vis-débit de graine (Figure III.3). Le débit d'ester méthylique injecté dans la seconde partie de l'extrudeur bi-vis en aval de la première zone de pressage des graines, ne semble pas avoir d'effet significatif sur le rendement  $R_H$ .

Comme dans le cas du pressage simple en extrudeur bi-vis, à débit de graine voisin de 30 kg/h, l'augmentation de la vitesse de rotation des vis de 185 à 210 rpm se traduit par une baisse de rendement  $R_H$ . Remarquons qu'elle s'accompagne d'une augmentation du taux de pied (14 - 15% à 20 - 24% pour des débits de filtrat voisins) qui contribue aussi à la baisse du rendement en huile séparée.



*Condition opératoire : Température de consigne de 80°C*

**FIGURE III.3.** Influence du débit de graine et de la vitesse de rotation des vis sur le rendement en huile séparée au premier filtrat  $R_H$  dans l'extrudeur bi-vis type CLEXTRAL BC 45 équipé du profil 21 pour l'expression et l'extraction de l'huile de graine de tournesol classique

**TABLEAU III.6.** Influence de la vitesse de rotation des vis et des débits d'alimentation en graine et en solvant sur l'expression et l'extraction combinée de l'huile de tournesol classique en extrudeur bi-vis type CLEXTRAL BC 45 équipé du profil 21

S <sub>s</sub> rpm	Q <sub>G</sub> kg/h	Q <sub>G</sub> / S <sub>s</sub>	Q <sub>S</sub> kg/h	Q <sub>S</sub> / Q <sub>G</sub>	Q <sub>F1</sub> kg/h	T <sub>P1</sub> %	Q <sub>P1</sub> kg/h	Q <sub>P1</sub> / Q <sub>G</sub>	T <sub>F1</sub> %	R <sub>G</sub> %	R <sub>H</sub> %	Q <sub>F2</sub> kg/h	T <sub>P2</sub> %	Q <sub>P2</sub> kg/h	Q <sub>P2</sub> / Q <sub>G</sub>	T <sub>SF2</sub> %	T <sub>F2</sub> %	R <sub>EG</sub> %	R <sub>EH</sub> %	R <sub>Tot</sub> %	Q <sub>T</sub> kg/h	T <sub>H2O</sub> %	T <sub>ST</sub> %	T <sub>Ts</sub> %	R <sub>ET</sub> %	EMS Wh/kg
185	32.22	0.17	0	0	11.72	15	1.76	0.055	85	30.8	68.3	0	0	0	0	0	0	0	0	68.3	17.78	1.75	0	18.06	78.3	294.8
185	33.56	0.18	10	0.29	11.57	14	1.62	0.048	86	29.5	65.5	11.97	30	3.59	0.11	57.41	12.13	4.3	9.6	75.1	15.41	2.11	13.91	3.45	96.6	309.2
185	31.28	0.17	14	0.45	11.64	14	1.63	0.052	86	32.1	71.2	16.97	31	5.26	0.17	61.57	7.92	4.3	9.5	80.7	14.99	2.48	16.38	3.09	96.8	346.8
185	34.13	0.18	19	0.55	11.70	15	1.76	0.051	85	29.0	64.4	22.40	29	6.50	0.19	64.43	6.72	4.4	9.8	74.2	14.10	2.80	17.03	2.50	97.8	325.8
210	31.82	0.15	0	0	10.79	22	2.37	0.075	78	26.3	58.4	0	0	0	0	0	0	0	0	58.4	16.71	1.30	0	19.95	77.0	283.9
210	30.77	0.15	10	0.32	10.91	20	2.18	0.071	80	28.3	62.8	12.14	45	5.46	0.18	45.16	9.95	3.9	8.7	71.5	14.48	2.43	20.06	4.87	95.0	316.2
210	32.90	0.16	14	0.43	11.18	22	2.46	0.075	78	26.6	59.1	18.11	43	7.79	0.24	48.73	7.96	4.4	9.7	68.8	13.25	3.52	21.03	3.52	97.0	298.1
210	29.82	0.14	19	0.63	11.12	24	2.67	0.089	76	28.3	62.8	23.67	39	9.23	0.31	53.93	6.75	5.4	11.9	74.7	12.11	3.45	21.88	2.96	97.4	339.2
210	41.48	0.20	0	0	15.17	13	1.97	0.048	87	31.8	70.5	0	0	0	0	0	0	0	0	70.5	21.84	2.08	0	16.69	80.9	277.4
210	40.16	0.19	10	0.24	15.18	12	1.82	0.045	88	33.3	73.9	11.54	31	3.58	0.089	54.47	14.11	4.1	9.0	82.9	19.95	2.98	12.89	4.32	95.4	309.5
210	39.38	0.19	14	0.36	15.32	13	1.99	0.051	87	33.9	75.2	16.98	30	5.09	0.13	59.67	9.87	4.3	9.5	84.6	19.02	3.80	14.44	3.43	96.5	317.6
210	41.30	0.20	19	0.45	15.24	13	1.98	0.048	87	32.1	71.3	22.37	29	6.49	0.16	63.26	8.01	4.3	9.6	80.9	17.97	3.65	14.57	2.91	97.3	308.5
240	52.20	0.22	0	0	18.20	12	2.18	0.042	88	30.7	68.1	0	0	0	0	0	0	0	0	68.1	29.66	1.53	0	18.67	76.8	237.8
240	50.14	0.21	10	0.19	18.42	13	2.39	0.048	87	32.0	70.9	9.72	25	2.43	0.048	55.14	19.66	3.8	8.5	79.4	30.32	2.80	15.10	7.26	90.5	270.2
240	50.28	0.21	14	0.28	18.68	13	2.43	0.048	87	32.5	72.1	11.58	9	1.04	0.021	74.87	16.33	3.8	8.4	80.5	32.84	6.35	19.39	6.85	90.7	257.3
240	55.54	0.23	19	0.34	18.86	12	2.26	0.041	88	29.8	66.1	17.00	9	1.53	0.028	77.50	13.29	4.1	9.0	75.1	31.16	4.62	18.23	5.35	93.7	250.2
240	63.02	0.26	0	0	20.44	12	2.45	0.039	88	28.6	63.6	0	0	0	0	0	0	0	0	63.6	36.80	3.24	0	21.34	73.2	199.7

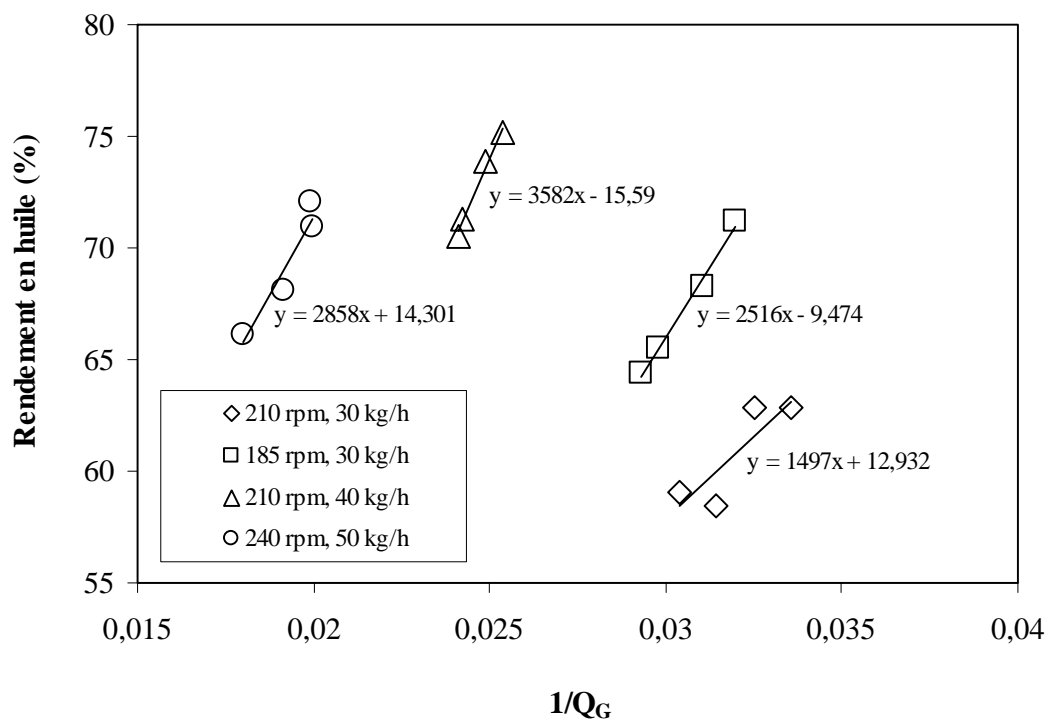
Condition opératoire : Température de consigne 80°C

D'autre part, pour chaque vitesse de rotation des vis, une petite augmentation du débit de graine tend à diminuer le rendement en huile séparée. Mais l'augmentation simultanée du débit de graine et de la vitesse de rotation des vis permet de maintenir l'efficacité de pressage, et le rendement  $R_H$  passe par un maximum (75%) pour le couple 39.38 kg/h et 210 rpm.

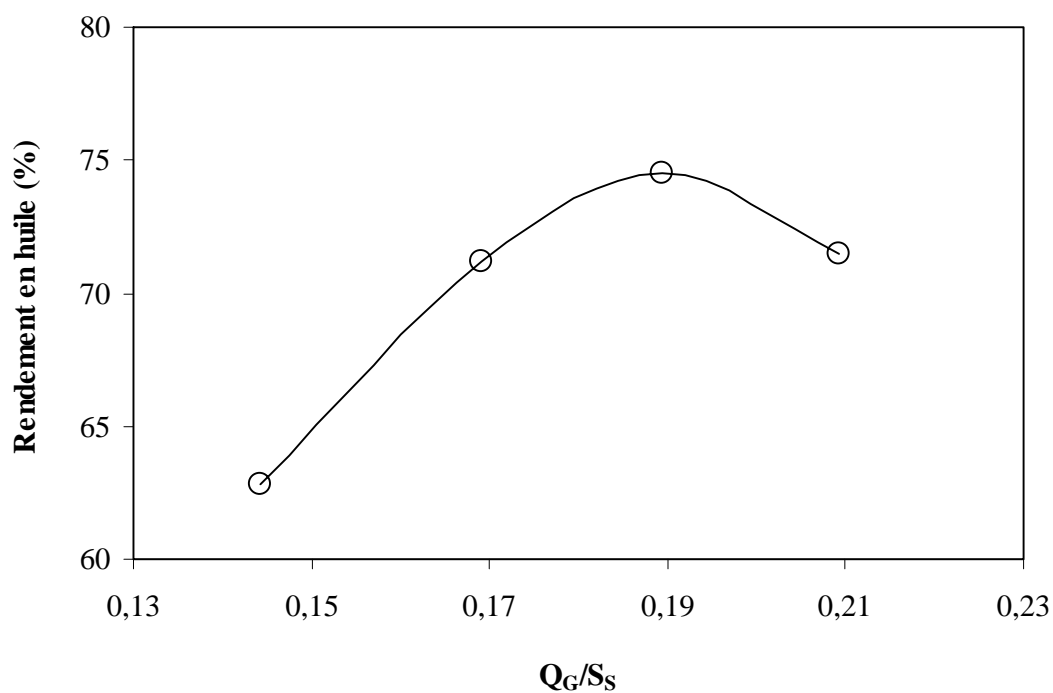
Ces résultats traduisent la contribution des facteurs débit de graine et vitesse de rotation des vis à la texture du bouchon dynamique formé dans la zone de pressage et à la durée de ce pressage. Cette dernière peut être représentée par le temps moyen de séjour de la matière dans ce bouchon, défini par le rapport masse de matière accumulée dans le bouchon/débit de matière. Comme dans le cas du pressage des graines avec le profil 5 (Paragraphe II.2) et sous l'hypothèse simplificatrice que l'essentiel de la contribution à la durée de pressage est celle du temps moyen de séjour de la matière dans le contre-filet, la durée de pressage peut s'écrire sous la forme  $\tau_p = (V_{CF} \times \rho)/Q_G$  où  $V_{CF}$  est le volume libre dans le contre-filet, qui est constant,  $Q_G$  est le débit de graine considéré comme représentant le débit de matière, et  $\rho$  est la masse volumique de la matière accumulée dans le contre-filet. Cette dernière peut être considérée comme la résultante de la poussée exercée par la matière transportée par les vis à pas direct sur le bouchon dynamique formé dans le contre-filet, et le taux de cisaillement exercé par les éléments de vis sur cette matière, qui conditionne sa texture. De façon qualitative, la masse volumique du bouchon dynamique peut être corrélée au taux de remplissage de la première partie de l'extrudeur qui est proportionnel au rapport  $Q_G/S_S$  (Vergnes, 1998).

Dès lors l'efficacité de pressage, traduite par le rendement en huile séparée, peut être corrélée aux rapports  $1/Q_G$  et  $Q_G/S_S$  :

- Pour les vitesses de rotation des vis fixées à 185, 210 et 240 rpm, la diminution du rendement  $R_H$  observée avec l'augmentation du débit de graine, respectivement à partir de 30, 40 et 50 kg/h, apparaît effectivement linéairement proportionnelle à  $1/Q_G$  (Figure III.4). Ainsi pour chaque couple  $Q_G$ ,  $S_S$  envisagé, le bouchon dynamique formé a une texture définie, dont la masse volumique resterait pratiquement constante pour des petites variations du débit de graine.
- Par contre, l'évolution de la constante de proportionnalité en fonction du rapport  $Q_G/S_S$  fait apparaître un maximum au voisinage de  $Q_G/S_S = 0.19$  (Tableau III.7) : la masse volumique du bouchon dynamique passerait par un maximum, se traduisant par une meilleure efficacité de pressage et un meilleur rendement en huile séparée  $R_H$  (Figure III.5).



**FIGURE III.4.** Evolution du rendement en huile séparée au premier filtrat  $R_H$  en fonction de  $1/Q_G$  dans l'extrudeur bi-vis type CLEXTRAL BC 45 équipé du profil 21 pour l'expression et l'extraction de l'huile de graine de tournesol classique



**FIGURE III.5.** Valeur expérimentale ou valeur calculée de rendement en huile séparée au premier filtrat  $R_H$  pour chaque couple  $Q_G, S_s$  aux points correspondants à 185 rpm et 30 kg/h, 210 rpm et 40 kg/h, et 240 rpm et 50 kg/h

**TABLEAU III.7.** Valeur du coefficient de proportionnalité de  $R_H = f(1/Q_G)$  en fonction de  $Q_G/S_S$ 

$S_S$ (rpm)	$Q_G$ (kg/h)	$Q_G/S_S$	$\kappa$
185	30	0.16	2516
210	40	0.19	3582
240	50	0.21	2858

La diminution du rendement en huile séparée observée pour les rapports  $Q_G/S_S$  supérieurs à 0.2 pourrait alors indiquer que l'augmentation de la poussée exercée par la matière du fait de l'augmentation du débit de graine, à vitesse de rotation élevée (240 rpm) ne contribue plus à la densification de la matière dans le bouchon dynamique, mais diminue la durée du pressage. Ainsi à  $Q_G = 63$  kg/h et  $S_S = 240$  rpm ( $Q_G/S_S = 0.26$ ) le rendement en huile séparée  $R_H$  est inférieur à 64%.

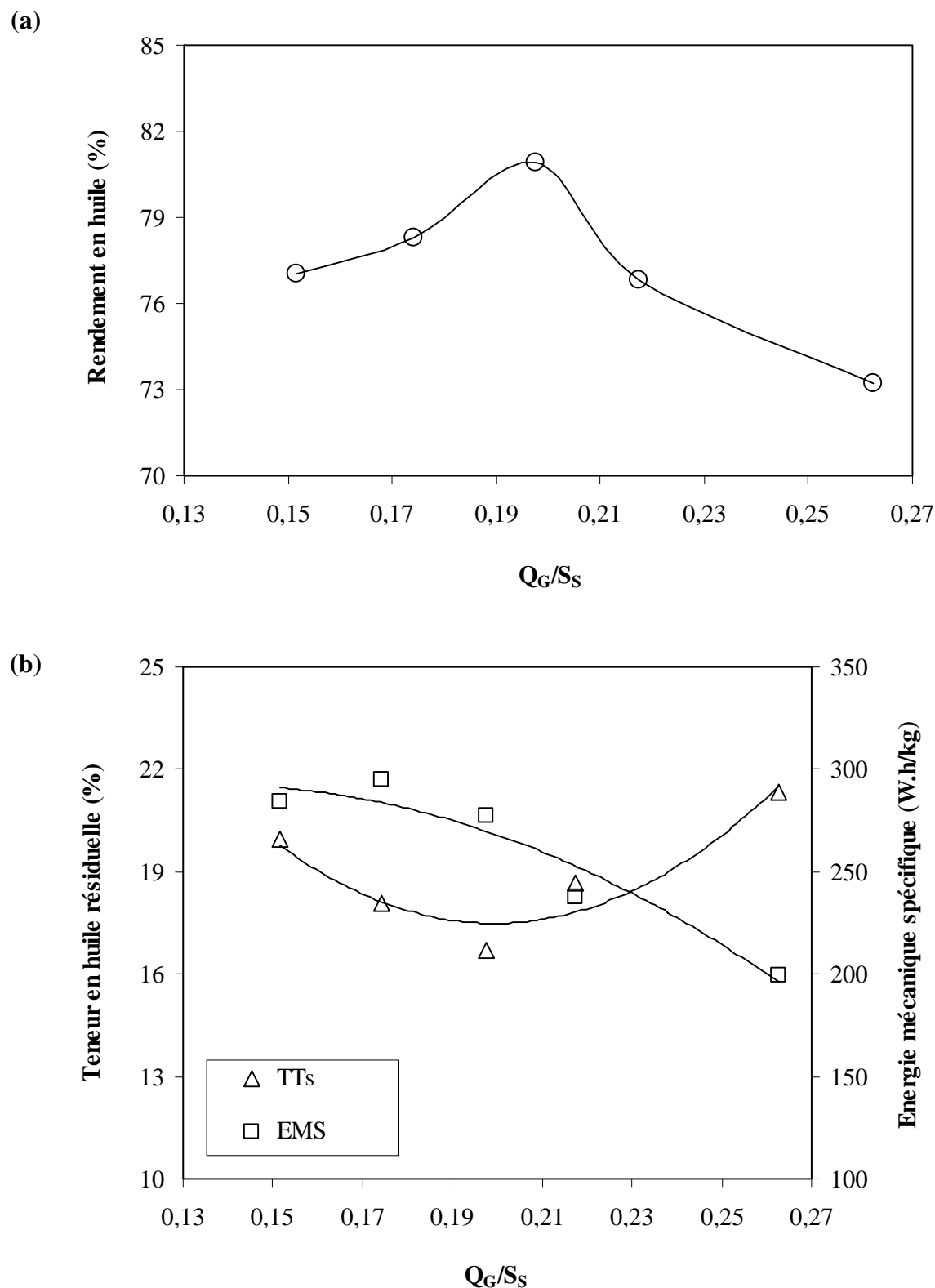
A l'appui de cette hypothèse d'un effet de densification du bouchon dynamique avec l'augmentation simultanée de la vitesse de rotation des vis et du débit de graine, remarquons qu'à 185 et 210 rpm, pour des valeurs du débit de graine proches de 30 kg/h, correspondants aux ratios  $Q_G/S_S$  inférieurs à 0.18, le dosage du filtrat séparé met en évidence la présence d'une petite proportion d'ester méthylique ( $\approx 0.5\%$ ) lorsque celui-ci est injecté en aval du contre-filet du module de filtration (Tableau III.8). Ceci traduit une remontée du solvant à travers le bouchon dynamique qui n'est pas suffisamment dense. Au delà de la valeur de  $Q_G/S_S$  de 0.19, cette remontée est interdite malgré la contre pression exercée en aval dans la seconde partie de l'extrudeur, et le solvant n'est détecté qu'à l'état de trace dans l'huile séparée : le bouchon dynamique formé est suffisamment dense.

Le pressage par un optimum du couple vitesse de rotation des vis-débit de graine pour la formation d'un bouchon dynamique efficace pour le pressage est aussi confirmé par l'évolution du rendement en huile calculé par rapport à la teneur en huile résiduelle du tourteau  $R_{ET}$ , en l'absence de solvant injecté (Figure III.6a). Au delà d'une valeur  $Q_G/S_S$  de située entre 0.19 et 0.2, la teneur en huile résiduelle dans le tourteau ré- augmente et simultanément l'énergie mécanique spécifique diminue nettement, ce qui traduit bien la moindre force du pressage (Figure III.6b).

**TABLEAU III.8.** Teneur en ester méthylique dans l'huile séparée au premier filtrat lors de l'expression et l'extraction combinée de l'huile de graine de tournesol en extrudeur bi-vis type CLEXTRAL BC 45 équipé du profil 21

<b>S<sub>s</sub></b> <b>(rpm)</b>	<b>Q<sub>G</sub></b> <b>(kg/h)</b>	<b>Q<sub>s</sub></b> <b>(kg/h)</b>	<b>Q<sub>G</sub>/S<sub>s</sub></b>	<b>Teneur en ester</b> <b>méthylique</b> <b>(%)</b>
185	33.56	10	0.18	0.20
185	31.28	14	0.17	0.51
185	34.13	19	0.18	0.52
210	30.77	10	0.15	0.41
210	32.90	14	0.16	0.45
210	29.82	19	0.14	0.31
210	40.16	10	0.19	0.01
210	39.38	14	0.19	0.02
210	41.30	19	0.20	0.02
240	50.14	10	0.21	0.01
240	50.28	14	0.21	0.01
240	55.54	19	0.23	0.01

Cette hypothèse d'un optimum du taux de remplissage corrélable au ratio  $Q_G/S_s$  explique aussi l'augmentation du rendement en huile  $R_T$  observé avec une élévation du débit de graine, de 25 à 45 kg/h à forte vitesse de rotation des vis ( $> 210$  rpm) dans le cas de l'expression de l'huile en extrudeur bi-vis avec le profil 14 (Figure II.23).

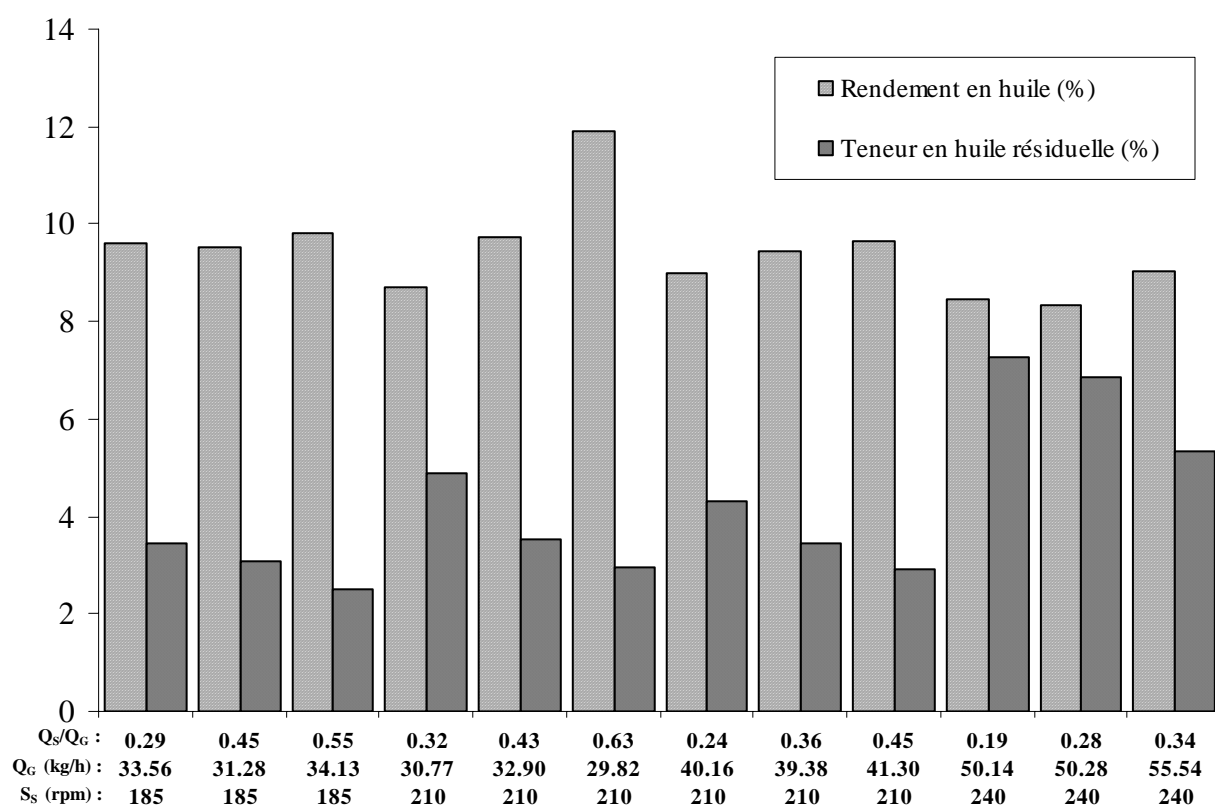


**FIGURE III.6.** Evolution du rendement en huile extraite  $R_{ET}$ , de la teneur en huile résiduelle dans le tourteau  $T_{Ts}$  et de l'énergie mécanique spécifique EMS en fonction du couple vitesse de rotation des vis-débit de graine dans le cas de l'expression d'huile de graine de tournesol dans l'extrudeur bi-vis type CLEXTRAL BC 45 équipé du profil 21



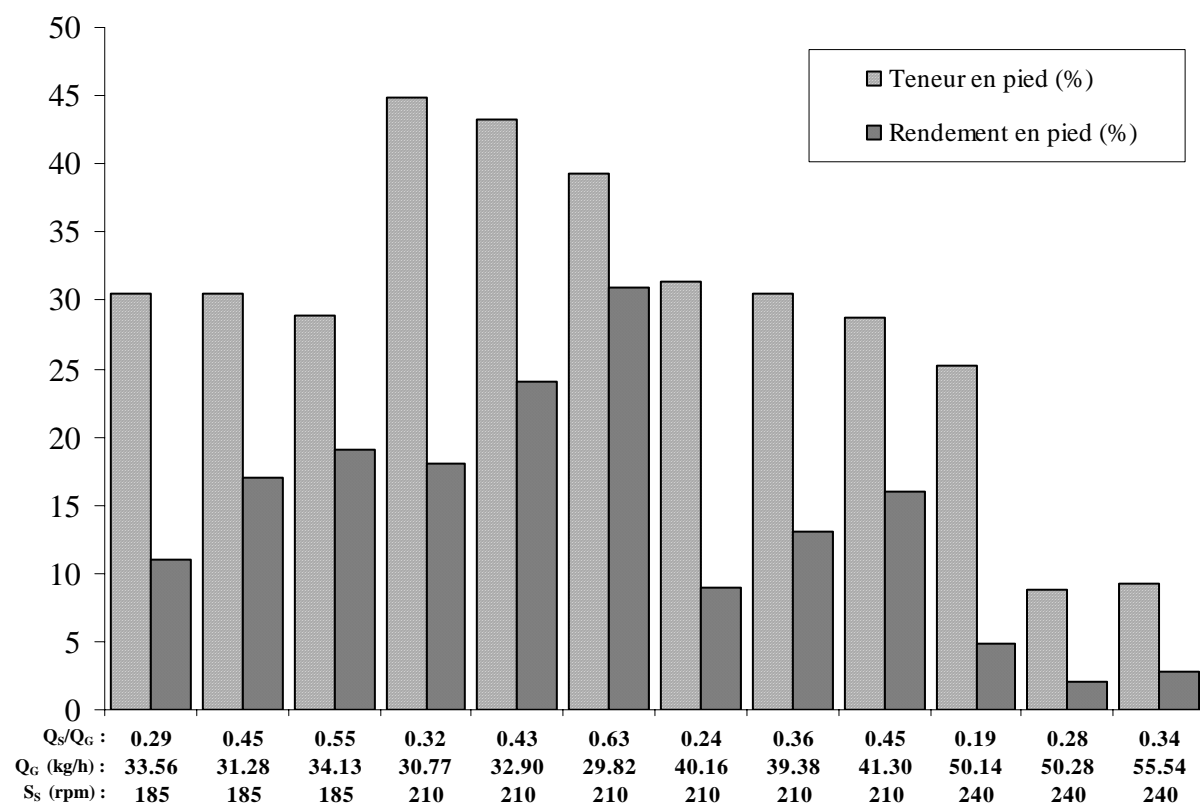
b) **Dans la seconde partie de l'extrudeur bi-vis** qui est celle de l'extraction par l'ester méthylique, l'augmentation du taux de solvant se traduit pour chaque couple vitesse de rotation des vis-débit de graine, par une diminution de la teneur en huile résiduelle du tourteau et une augmentation du rendement en huile séparée dans le second filtrat  $R_{EH}$  (Figure III.7). Le gain de rendement en huile séparée dans l'ester méthylique obtenu pour chaque couple  $Q_G$ ,  $S_s$  est cependant pondéré par trois observations :

- Le taux d'huile résiduelle dans le tourteau issu du pressage dans la première partie est d'autant plus élevé que l'efficacité de pressage sera moins bonne ( $R_H$  plus faible).



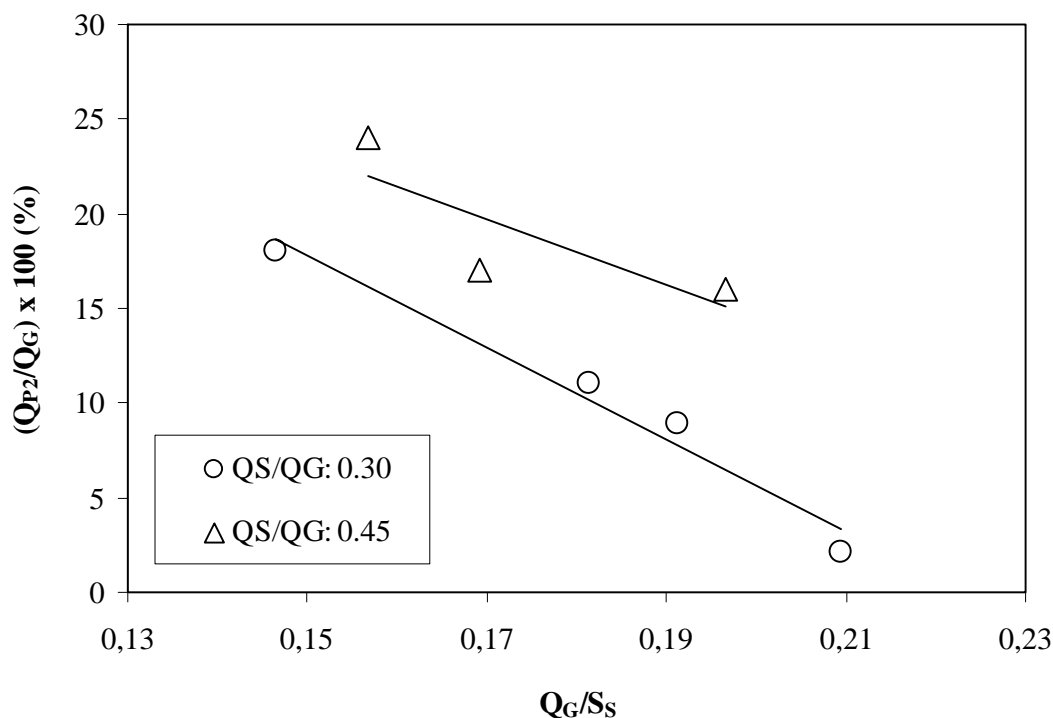
**FIGURE III.7.** Evolution du rendement en huile extraite par l'ester méthylique de tournesol séparée au second filtrat  $R_{EH}$  et de la teneur en huile résiduelle du tourteau  $T_{TS}$  en fonction du taux de solvant  $Q_s/Q_G$  dans le cas de l'extrudeur bi-vis type CLEXTRAL BC 45 équipé du profil 21 pour l'expression et l'extraction de l'huile de graine de tournesol classique

- La quantité de pied entraîné avec le second filtrat augmente avec le taux de solvant, exception faite du point de fonctionnement à  $S_s = 240$  rpm et  $Q_G = 50$  kg/h (Figure III.8). Remarquons cependant que le rendement en pied dans le second filtrat  $[(Q_{P2}/Q_G) \times 100 = ((Q_{F2} \times T_{P2})/Q_G) \times 100]$  diminue à taux de solvant équivalent lorsque le rapport  $Q_G/S_s$  augmente (Figure III.9).



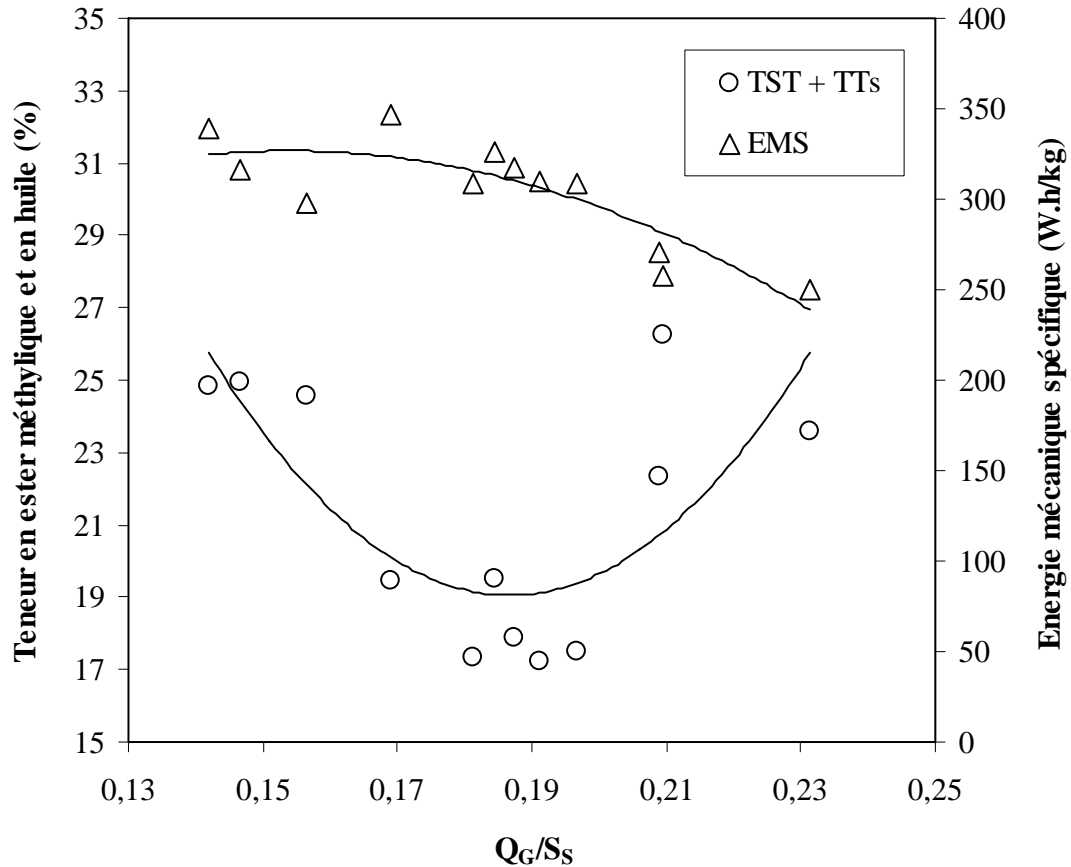
**FIGURE III.8.** Evolution de la teneur  $T_{P2}$  et du rendement en pied entraîné au second filtrat  $(Q_{P2}/Q_G) \times 100$  en fonction du taux de solvant  $Q_s/Q_g$  dans le cas de l'extrudeur bi-vis type CLEXTRAL BC 45 équipé du profil 21 pour l'expression et l'extraction de l'huile de graine de tournesol classique

- L'efficacité du pressage dans les seconds contre-filets en aval du second module de filtration, traduite par le taux d'ester méthylique et d'huile résiduelle dans le tourteau en sortie d'extrudeur, décroît avec le rapport  $Q_G/S_s$  croissant jusqu'à une valeur de 0.19 - 0.2, et augmente au delà (Figure III.10).



**FIGURE III.9.** Evolution du rendement en pied entraîné au second filtrat  $(Q_{P2}/Q_G) \times 100$  en fonction du rapport  $Q_G/S_S$ , à taux de solvant injecté équivalent, dans le cas de l'extrudeur bi-vis type CLEXTRAL BC 45 équipé du profil 21 pour l'expression et l'extraction de l'huile de graine de tournesol classique

Ces résultats mettent en évidence, outre l'effet d'une augmentation du taux de solvant, l'importance de l'efficacité de pressage dans la seconde zone de filtration. Comme pour le pressage dans la première partie de l'extrudeur, elle est corrélable au taux de remplissage en solide de l'extrudeur, proportionnel au rapport  $Q_G/S_S$ . Une valeurs proche de 0.19 ( $Q_G = 40$  kg/h,  $S_S = 210$  rpm) qui conduisait aux meilleurs rendements en huile séparée au premier filtrat, conduit aussi à la plus faible teneur en huile résiduelle ( $< 3\%$ ) et ester méthylique ( $< 15\%$ ) du tourteau, pour un taux de solvant  $Q_S/Q_G$  de 0.45, plus faible que ceux mis en œuvre pour l'extraction directe des graines par l'ester méthylique. Au delà de  $Q_G/S_S = 0.2$ , c'est à dire pour  $Q_G = 50$  kg/h et  $S_S = 240$  rpm, l'efficacité de pressage chute, avec une augmentation de la teneur en ester méthylique et en huile dans le tourteau (Figure III.10). L'énergie mécanique spécifique est aussi plus faible (250 à 270 W.h/kg) que pour le couple 40 kg/h - 210 rpm (310 à 320 W.h/kg), témoignant d'un pressage moins efficace.



**FIGURE III.10.** Evolution du taux d'ester méthylique et d'huile dans le tourteau  $T_{ST} + T_{TS}$  et de l'énergie mécanique spécifique EMS en fonction du rapport  $Q_G/S_s$  dans le cas de l'extrudeur bi-vis type CLESTRAL BC 45 équipé du profil 21 pour l'expression et l'extraction de l'huile de graine de tournesol classique

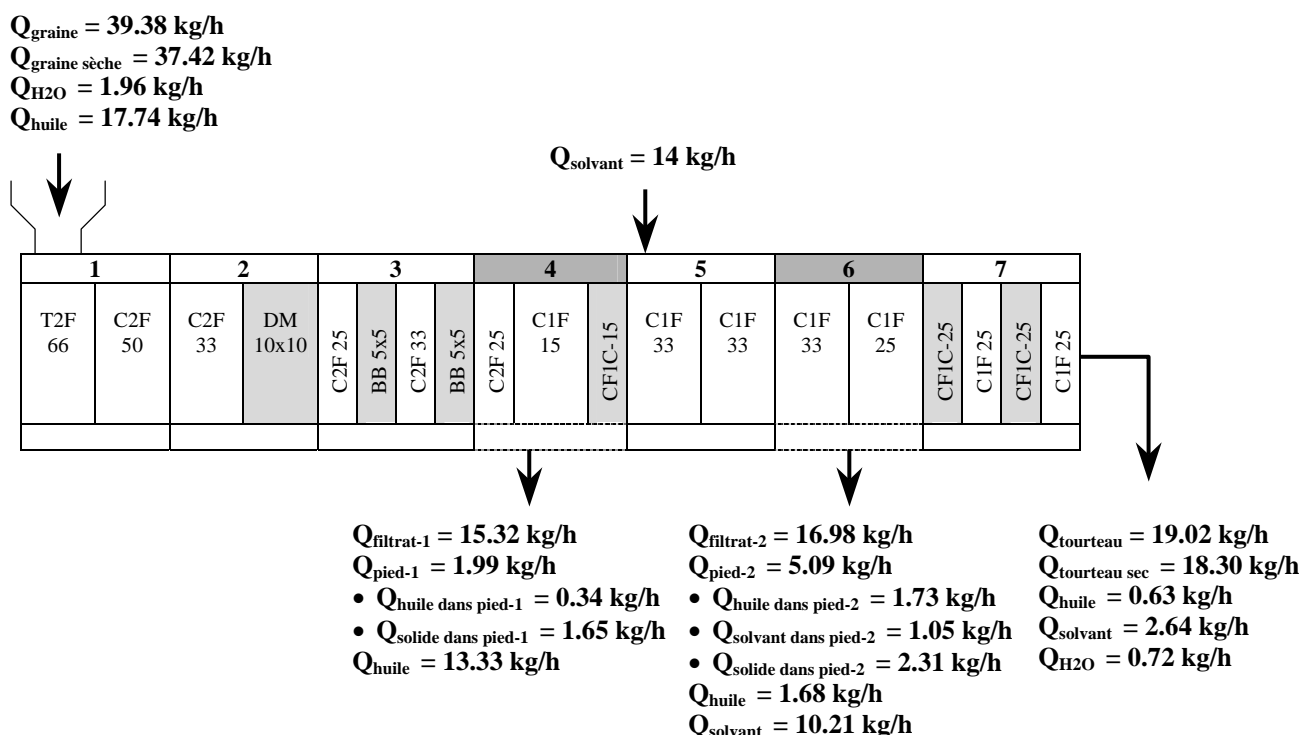


En conclusion, il apparaît que les conditions opératoires favorables pour l'extraction le sont aussi pour l'expression de l'huile des graines. Le bilan matière établi pour un rapport  $Q_G/S_s$  proche de 0,19 ( $Q_G = 40$  kg/h,  $S_s = 210$  rpm) montre que la configuration de l'extrudeur en deux zones de pressage et d'extraction (Figure III.11) permet :

- d'obtenir une huile d'expression d'excellente qualité, caractérisée par un indice d'acide (NF T60-204, Annexe 3) de limité à 0,9 mg de KOH/g d'huile et une faible teneur en phospholipides, avec un rendement en huile séparée de 75%, supérieur à ceux obtenus jusqu'à présent en pressage simple, à 80°C.

La quantité de pied entraîné à travers le premier filtre est limitée à 5% de la quantité de graine introduite, et la perte en huile entraînée avec le pied peut être estimée à 2%

avec l'hypothèse que la teneur en huile du pied est la même que celle du tourteau de pressage (17%). Cette perte pourra être minimisée par la mise en œuvre d'un filtre plus efficace, avec des diamètres de trous plus petits. Mais le pied pourra aussi très simplement être réinjecté dans la seconde partie de l'extrudeur pour y subir l'étape d'extraction par l'ester méthylique.



Conditions opératoires : Température  $80^\circ\text{C}$ ,  $Q_S/Q_G = 0.36$ ,  $Q_G/S_S = 0.19$

**FIGURE III.11.** Bilan matière pour l'expression et l'extraction de l'huile de graine de tournesol classique en extrudeur bi-vis type CLEXTRAL BC 45 équipé du profil 21

- d'obtenir un extrait d'huile dans l'ester méthylique, caractérisé par un indice d'acide (NF T60-204, Annexe 3) nettement plus élevé que celle de l'huile de pressage, mais dilué dans l'ester (Tableau III.9). Le taux de phospholipides n'a pu pas être déterminé expérimentalement, mais il est raisonnable de supposer qu'il est aussi plus élevé que dans l'huile de pressage. Le rendement en huile séparée dans l'ester méthylique est de 9.5%, ce qui porte le rendement cumulé en huile séparée à 84.5%. La quantité de pied entraîné à travers le second filtre est relativement importante puisqu'elle représente près de 13% de la graine introduite, et la perte en huile entraînée avec ce pied est de près de 10%, alors

que moins de 3.5% de l'huile introduite sont entraînés avec le tourteau. C'est donc ici aussi au niveau de la filtration que les meilleures améliorations du rendement peuvent être apportées. Elle permettrait d'atteindre un rendement de 95% si la séparation de l'huile contenue dans les pieds était aussi efficace que celle obtenue pour le tourteau en sortie d'extrudeur (moins de 3.5% d'huile résiduelle).

**TABLEAU III.9.** Qualité de filtrat séparé par centrifugation lors de l'expression et l'extraction de l'huile de graine de tournesol classique dans l'extrudeur bi-vis type CLEXTRAL BC 45 équipé du profil 21

Ss (rpm)	Q <sub>G</sub> (kg/h)	Q <sub>S</sub> (kg/h)	Q <sub>S</sub> /Q <sub>G</sub>	Teneur en huile (%)		Indice d'acide (mg de KOH/g d'huile)	
				Filtrat-1	Filtrat-2	Filtrat-1	Filtrat-2
185	32.22	0	0	100	/	0.65	/
185	33.56	10	0.29	99.80	17.44	0.65	2.47
185	31.28	14	0.45	99.49	11.40	0.65	2.98
185	34.13	19	0.55	99.48	9.45	0.65	2.96
210	31.82	0	0	100	/	0.62	/
210	30.77	10	0.32	99.59	18.06	0.61	2.21
210	32.90	14	0.43	99.55	14.04	0.65	2.42
210	29.82	19	0.63	99.69	11.13	0.65	2.34
210	41.48	0	0	100	/	0.90	/
210	40.16	10	0.24	99.99	20.57	0.88	2.77
210	39.38	14	0.36	99.98	14.19	0.85	3.38
210	41.30	19	0.45	99.98	11.24	0.91	4.00
240	52.20	0	0	100	/	0.79	/
240	50.14	10	0.19	99.99	26.28	0.78	2.82
240	50.28	14	0.28	99.99	17.91	0.77	3.35
240	55.54	19	0.34	99.99	14.64	0.74	3.68
240	63.02	0	0	100	/	0.74	/

Condition opératoire : Température de consigne 80°C

Ces résultats sont obtenus pour une température de 80°C, ne nécessitant pratiquement pas d'apport thermique, et une énergie mécanique spécifique limitée à 317 W.h/kg de graine traitée, soit 791 W.h/kg d'huile produite, ce qui est plus faible que celle requise pour un pressage simple dans l'extrudeur bi-vis équipé du profil 14, dans des conditions voisines de fonctionnement ( $T = 80^{\circ}\text{C}$ ,  $Q_G = 38.51 \text{ kg/h}$ ,  $S_S = 210 \text{ rpm}$  :  $R_H = 56\%$ ,  $\text{EMS} = 205 \text{ W.h/kg}$  de graine, 804 W.h/kg d'huile séparée).

Ces valeurs pourraient être améliorées par l'augmentation de la productivité de l'extrudeur en couplant une augmentation du débit de graine à l'augmentation de la vitesse de rotation des vis, avec un rapport  $Q_G/S_S$  maintenu voisin de 0.19.

### III.4. CONCLUSION

L'étude de la mise en œuvre de l'extrudeur bi-vis pour l'expression et l'extraction de l'huile de graine de tournesol illustre parfaitement tout l'intérêt de la technologie bi-vis dans le domaine du fractionnement et la transformation des productions agricoles. L'adaptation du profil de vis, de la configuration du fourreau et les des conditions opératoires de température, de vitesse de rotation des vis et de débit de graine, qui assurent le contrôle des actions thermiques, mécaniques et chimiques exercées sur la matière, permettent d'envisager sa mise en œuvre pour réaliser plusieurs opérations des procédés de trituration des graines en une seule étape continue, remarquablement compacte et flexible :

- La première zone de l'extrudeur permet de réaliser, à partir des graines nettoyées, à leur humidité de stockage, les étapes de broyage, d'aplatissage et de cuisson. L'agencement des séquences de malaxeur bilobes et monolobes assure une bonne préparation des graines pour leur pressage et l'extraction de l'huile par un solvant, et permet de contrôler la granulométrie des particules propices à la séparation liquide/solide. L'adaptation d'un module de dégazage avant le pressage pourrait aussi permettre de sécher partiellement les graines ainsi préparées, lorsque l'humidité des graines de départ s'avère trop élevée.
- La seconde zone de l'extrudeur assure le pressage des graines préparées dans la première zone. L'agencement de la séquence et du pas des contre-filets permet la formation d'un bouchon dynamique où s'exerce la compression de la matière. La densité du bouchon et la durée du pressage sont contrôlées par la vitesse de rotation des vis et le débit de graine, qui définissent le niveau de cisaillement imposé à la matière et le taux de remplissage de l'extrudeur.

L'extrudeur bi-vis ainsi configuré se substitue avantageusement à l'ensemble des équipements de broyage, d'aplatissage, de cuisson et de pressage :

- pour un apport thermique très limité, correspondant à une température de fonctionnement de 80°C, le rendement en huile séparée directement à partir de la graine est supérieur à 70%, équivalent à celui obtenu avec une préresse mono-vis.
- le taux de pied entraîné avec l'huile, est inférieur à 12% du filtrat, et représente moins de 5% de la graine introduite. Il pourra être encore minimisé par une diminution du diamètre des orifices du filtre. Il est d'ore et déjà plus faible que ceux obtenus avec les presses mono-vis équipées de filtres à barreau, en raison de la différence de conception de ces filtres.
- l'énergie mécanique consommée pour une capacité de traitement de 50 kg/h, atteinte expérimentalement sur notre équipement pilote, est de 240 W.h/kg. Elle pourra être nettement diminuée par une augmentation du débit de graine couplée à l'élévation de la vitesse de rotation des vis pour maintenir un taux de remplissage de l'extrudeur  $Q_G/S_s$  voisin de 0.2.
- l'huile séparée est de très bonne qualité avec un indice d'acide faible ( $< 1$  mg de KOH/g d'huile) et une teneur en phospholipides limitée à 0.1%.
- le tourteau de pressage, qui contient moins de 18% d'huile, est obtenu dans un état finement divisé (98% des tailles de particules comprises entre 1 et 0.1 mm) et pratiquement sec (1.5 à 2% d'eau) propice à son déshuilage par extraction au solvant.
- L'injection d'ester méthylique de tournesol dans la première zone de l'extrudeur configuré comme pour le pressage des graines permet d'assurer simultanément à la préparation des graines, l'extraction de l'huile et d'obtenir par pressage dans les contre-filets un filtrat contenant près de 80% de l'huile introduite avec la graine. Le tourteau ne contient plus alors que 8% d'huile résiduelle, mais une plus forte proportion de solide (9% de la graine traitée) est entraînée avec le filtrat.
- De façon nettement plus avantageuse, une troisième zone peut être installée après les zones de préparation et de pressage des graines en vue de réaliser l'extraction de l'huile résiduelle du tourteau de pressage par l'ester méthylique. L'agencement du profil de vis et de la séquence des contre-filets de pressage permet d'obtenir la formation des deux bouchons dynamiques en aval des deux filtres et de séparer ainsi une huile de pressage de qualité identique à celle obtenue avec une configuration en simple pressage, et un extrait contenant la quasi-totalité de l'huile résiduelle du tourteau de pressage dans l'ester méthylique.



L'extrudeur bi-vis ainsi configuré en deux étages de trituration et pressage des graines et d'extraction-séparation liquide/solide du tourteau se substitue encore plus avantageusement à l'ensemble des équipements de broyage, d'aplatissage, de cuisson, de séchage, de pressage et d'extraction mis en œuvre dans les procédés de trituration :

- pour un apport thermique toujours aussi limité (température 80°C), le rendement en huile séparée directement à partir de la graine est supérieur à 75%. La perte en huile liée à l'entraînement de particules dans le premier filtrat, de l'ordre de 2%, pourra être minimisée par recyclage du pied dans l'étage d'extraction.
- avec un taux de solvant  $Q_S/Q_G$  limité à 0.45, le tourteau en sortie d'extrudeur ne contient plus que moins de 3% d'huile. La diminution de la taille des orifices du filtre et l'amélioration de la séparation liquide/solide du pied entraîné au filtrat permettraient alors d'atteindre un rendement total en huile de 95%. Par ailleurs, le recyclage de l'extrait pourrait permettre d'augmenter la concentration en huile dans l'ester méthylique.
- l'énergie mécanique consommée pour une capacité de traitement de 40 kg/h, atteinte expérimentalement sur notre équipement pilote, est de 310 W.h/kg. Elle pourra être nettement diminuée par une augmentation du débit de graine et de la vitesse de rotation des vis, pour un taux de remplissage de l'extrudeur maintenu à une valeur voisine de 0.2.

Ainsi configuré, l'extrudeur bi-vis permet d'envisager la conception d'un nouvel atelier de trituration des graines de tournesol, compact et flexible, capable de produire trois catégories de produit :

- des huiles de pressage, dont la composition dépendra bien sûr de celle des graines de tournesol de départ. Ces huiles peuvent être obtenues avec un rendement de 34% par rapport aux graines brutes de tournesol classique que nous avons étudiées (47% d'huile dans la graine). Les plus faibles rendements obtenus avec les graines de tournesol oléique (teneur en huile de 42%) pourront être améliorés par le choix de variétés à plus haute teneur en huile, mais seront aussi compensés par la valeur ajoutée des huiles oléiques (750 €/t) et hautement oléiques (825 €/t) par rapport aux huiles linoléiques (580 €/t). Ces huiles n'auront à subir qu'un raffinage relativement modéré compte tenu de leur faible acidité et de leur faible teneur en phospholipides.
- des extraits d'huile dans l'ester méthylique, dont la concentration pourra être modulée par le taux de solvant utilisé et le recyclage des filtrats centrifugés, permettant un enrichissement en huile. Ces extraits contiennent une plus grande

proportion d'acides gras et de phospholipides, qui rendra nécessaire leur purification pour les applications de transformation lipochimique. Plusieurs voies de valorisation peuvent être envisagées : la distillation ester méthylique-huile, la transformation directe des huiles dans l'ester méthylique et en particulier en ester méthylique de tournesol, l'utilisation directe comme base de formulation, pour des biolubrifiants par exemple, voire même l'utilisation directe comme biocarburant. A partir des résultats obtenus, la fraction d'huile extraite ainsi valorisée pourrait atteindre 10% par rapport à la graine dès lors que le rendement de séparation liquide/solide des filtres de l'extrudeur pourra être amélioré.

- des tourteaux contenant moins de 3.5% d'huile et qui représentent 56% de la graine de départ. Ce tourteau contient aussi 15% d'ester méthylique, qui représente 28% de l'ester méthylique injecté, si le filtrat n'est pas recyclé pour l'extraction de l'huile. Outre la valorisation énergétique comme combustible, ces tourteaux constituent une matière première pour l'extraction de la fraction protéique comme base de colles (Silvestre *et al.*, 1999) ou la transformation en agromatériaux composites (Leyris *et al.*, 1998).

La flexibilité du procédé réside dans le fait que les conditions opératoires de fonctionnement de l'extrudeur bi-vis peuvent facilement être adaptées pour moduler le rendement de l'expression au profit de celui de l'extraction, en fonction des cibles de marché de ces deux produits. Cette flexibilité pourrait encore être renforcée par son aptitude à traiter d'autres graines de celles de tournesol, et par la possibilité d'utiliser d'autres solvants extractants que l'ester méthylique de tournesol.

Sans préjuger du dimensionnement optimum d'un tel atelier, la compacité du procédé, sa souplesse, tant au niveau du démarrage et de l'arrêt, que de la conduite de l'extrudeur et de l'absence d'interdépendance entre les étapes de préparation des graines de pressage et d'extraction qui sont menées en une seule opération, et la minimisation du coût d'investissement, puisqu'une seule machine permet de réaliser cinq opérations unitaires sans installations périphériques de convoyage, constituent des atouts qui permettent d'envisager des capacités de traitement de graine nettement plus faibles que celles des procédés classiques de trituration et d'extraction (> 150 t de graine/jour pour atteindre les seuils de rentabilité). Ces capacités plus faibles seront adaptées au traitement de productions locales, en particulier de variétés spécifiques, en assurant leur parfaite traçabilité, et une plus grande valeur ajoutée aux huiles, comme c'est le cas de l'huile de tournesol hautement oléique.

Cependant les installations de raffinage des huiles sont aussi dimensionnées pour traiter des quantités d'huile très élevées, en rapport avec les capacités de trituration et d'extraction. Elles sont aussi conçues pour optimiser le rendement en huile, qui représente plus de 80% de la valeur économique des graines, au détriment de la valorisation des coproduits que sont les phospholipides, les acides gras, les tocophérols, les stérols, les vitamines, etc... C'est pourquoi nous nous sommes intéressés à l'étude de nouveaux procédés de raffinage des huiles, susceptibles d'être adaptables aux capacités de traitement d'un extrudeur bi-vis, et permettant de mieux valoriser les coproduits de l'huile brute exprimée.



## *Chapitre IV*

*La purification de l'huile de tournesol  
par ultrafiltration*



Bien qu'elles représentent moins de 2% en masse des huiles brutes de tournesol, la plupart des molécules autres que les triglycérides doivent être éliminées pour permettre à l'huile d'atteindre les critères commerciaux. Dans le domaine alimentaire, c'est le cas des acides gras libres et des glycérides partiels, des composés phosphorés, des produits d'oxydation et des produits colorés, responsables de mauvaises qualités organoleptiques (goût, odeur...), d'un mauvais aspect (trouble, coloration...) et d'une mauvaise stabilité au stockage (oxydation, précipitation...). Dans le domaine de la lipochimie et du non alimentaire, le critère de pureté est également essentiel pour la sélectivité des réactions sur les triglycérides. Le raffinage des huiles a pour objectif l'élimination de ces molécules indésirables, même s'il se traduit par la perte de certaines d'entre elles qui apportent des propriétés intéressantes à l'huile comme les tocophérols qui sont des antioxydants, ou les vitamines. La plupart des procédés de raffinage chimique ne permettent pas la valorisation de ces molécules, en dépit de la valeur ajoutée qu'elles peuvent représenter, et génèrent des sous produits dont le retraitement est difficile. L'application des procédés de raffinage physique nécessite une étape préalable de dégommage poussé jusqu'à des teneurs très faibles en phosphore, par précipitation des phospholipides en présence d'acide et centrifugation (Paragraphe I.2.2.2-2). Les gommages obtenues sont réincorporées dans les tourteaux et donc peu valorisées.

Une alternative au dégommage chimique pourrait être la séparation des phospholipides sous forme d'un concentrat dans l'huile permettant leur valorisation de façon analogue aux lécithines brutes de soja. L'ultrafiltration a été étudiée dans ce sens par plusieurs auteurs (Iwama, 1987; Lin *et al.*, 1997; Subramanian et Nakajima, 1997; Subramanian *et al.*, 1998a; Subramanian *et al.*, 1998b; Ong *et al.*, 1999; Jirjis *et al.*, 2000; Subramanian *et al.*, 2001a; Ochoa *et al.*, 2001; Paglieri *et al.*, 2001; In-Chul Kim *et al.*, 2002; Alicieo *et al.*, 2002; Koris et Vatai, 2002; Miyagi *et al.*, 2003; Paglieri *et al.*, 2004). C'est donc cette technique séparative que nous avons retenue pour la purification des huiles obtenues par pressage en extrudeur bi-vis.

## **IV.1. SELECTION DES MEMBRANES D'ULTRAFILTRATION : CHOIX DES MODULES ET DES PROTOCOLES OPERATOIRES**

La mise au point d'un procédé d'ultrafiltration repose bien sûr sur le choix du type de membrane et de ses caractéristiques. Les données de la littérature (Paragraphe I.3.3.2) nous ont conduit à sélectionner plusieurs membranes disponibles sur un plan commercial afin de représenter les différentes catégories suivantes :

- membrane organique et membrane inorganique,
- membrane tubulaire et membrane avec "espaceur",
- membrane hydrophile et membrane hydrophobe.

Après avoir décrit leurs caractéristiques et les modules de filtration qui permettent leur mise en œuvre sous la forme disponible, nous préciserons les protocoles opératoires et les grandeurs mesurées permettant leur comparaison pour la filtration des huiles.

### **IV.1.1. Description des membranes et modules de filtration**

#### IV.1.1.1. Membranes cassettes

Le module de filtration des membranes cassettes (Figure IV.1) comprend un bac d'alimentation de 5 litres équipé d'un thermostat pour la régulation de la température. Le liquide est envoyé au niveau du carter de filtration (CENTRAMATE™, Pall-Filtron) par une pompe à diaphragme (QUATTRO S/N : 1270, Pall-Filtron) dont le débit d'alimentation est modulable par un variateur de vitesse jusqu'à 1.2 m<sup>3</sup>/h, et dont la pression maximale de fonctionnement est de 6 bars.

Le carter est en inox 316, de dimension : 22.6 x 13.2 x 16.7 cm (Figure IV.2). Ce carter accepte au maximum 5 membranes cassettes pour une surface totale de 0.46 m<sup>2</sup>.

Les membranes choisies sont des membranes en poly(éther)sulfone (PES) en forme de cassette avec des écrans espaceurs en polyester pour le type OMEGA™ (Pall) et en polypropylène pour le type ULTRAN Slice (Schleicher & Schuell) (Tableau IV.1 et Figure IV.3). Les écrans espaceurs sont des promoteurs de turbulence qui permettent la création de tourbillons, même avec des vitesses de cisaillement relativement faibles, dans le canal d'alimentation. Ces promoteurs de turbulence ont été ajoutés car la hauteur du canal d'alimentation (0.9 mm) ne permet pas d'obtenir un écoulement turbulent.

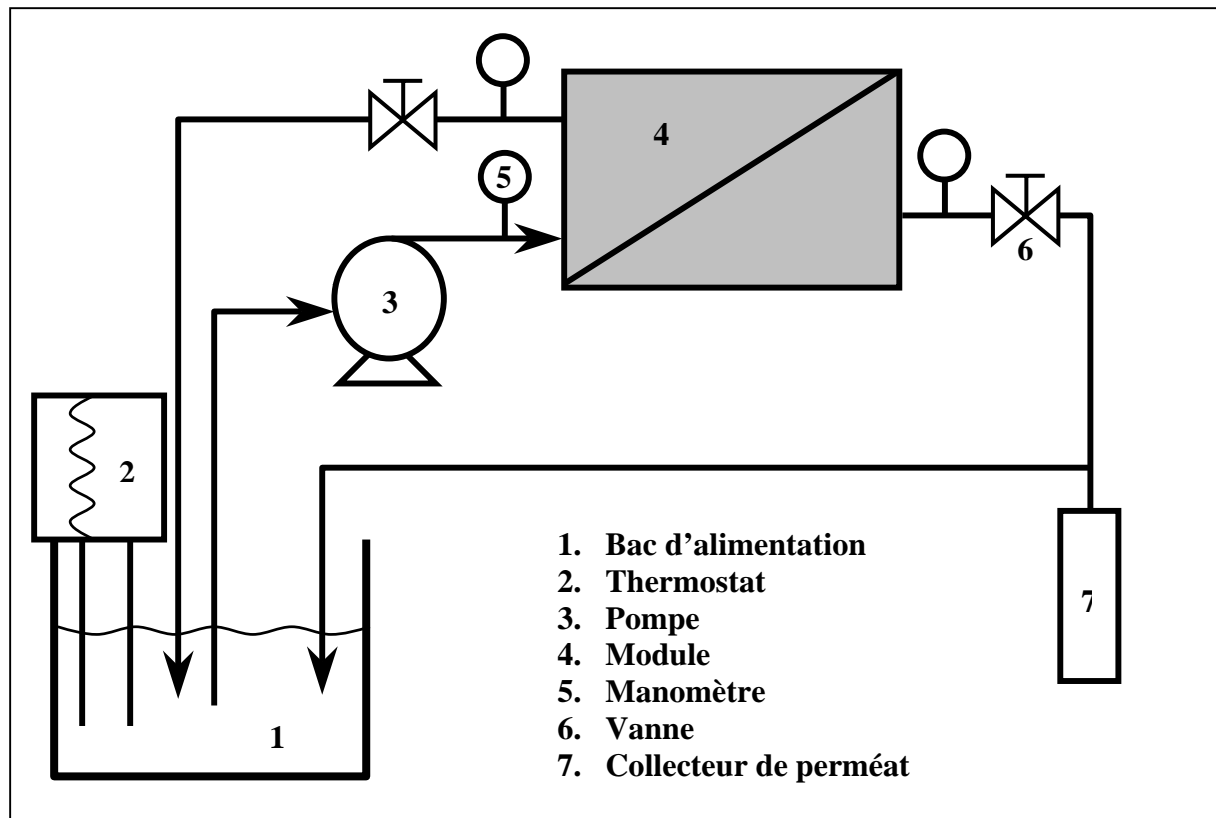


FIGURE IV.1. Schéma du module de filtration sur membrane cassette

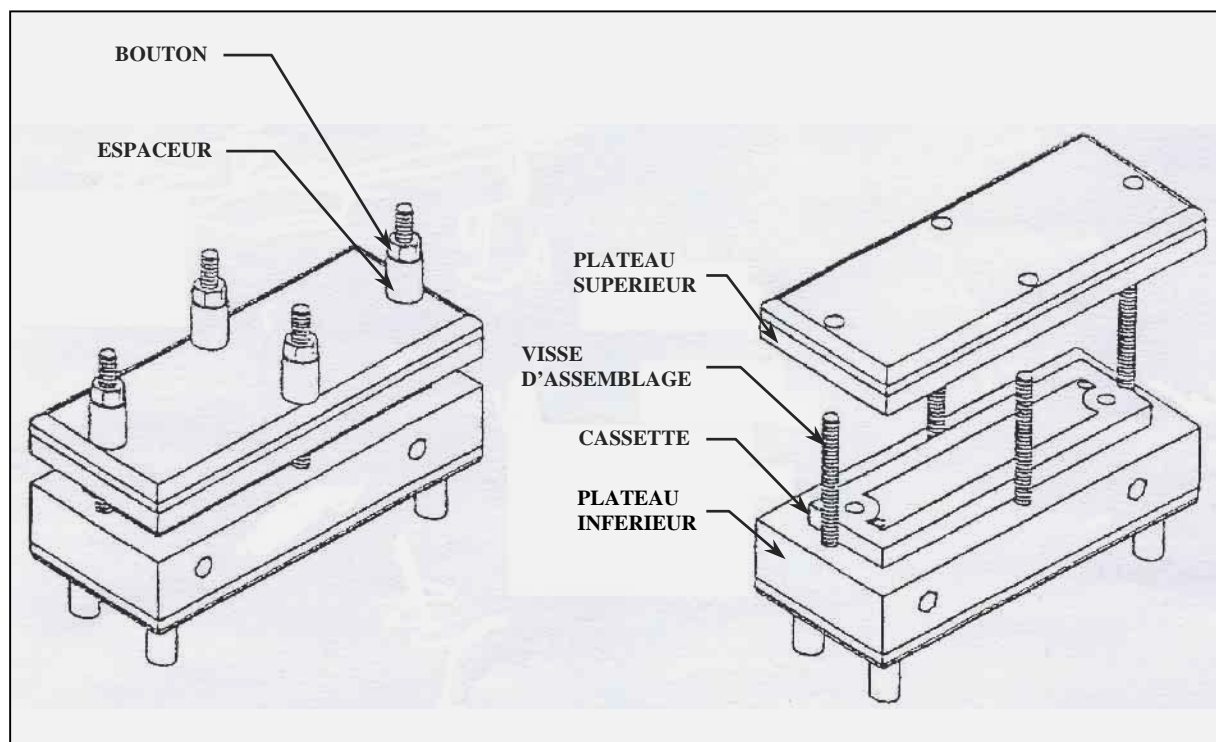
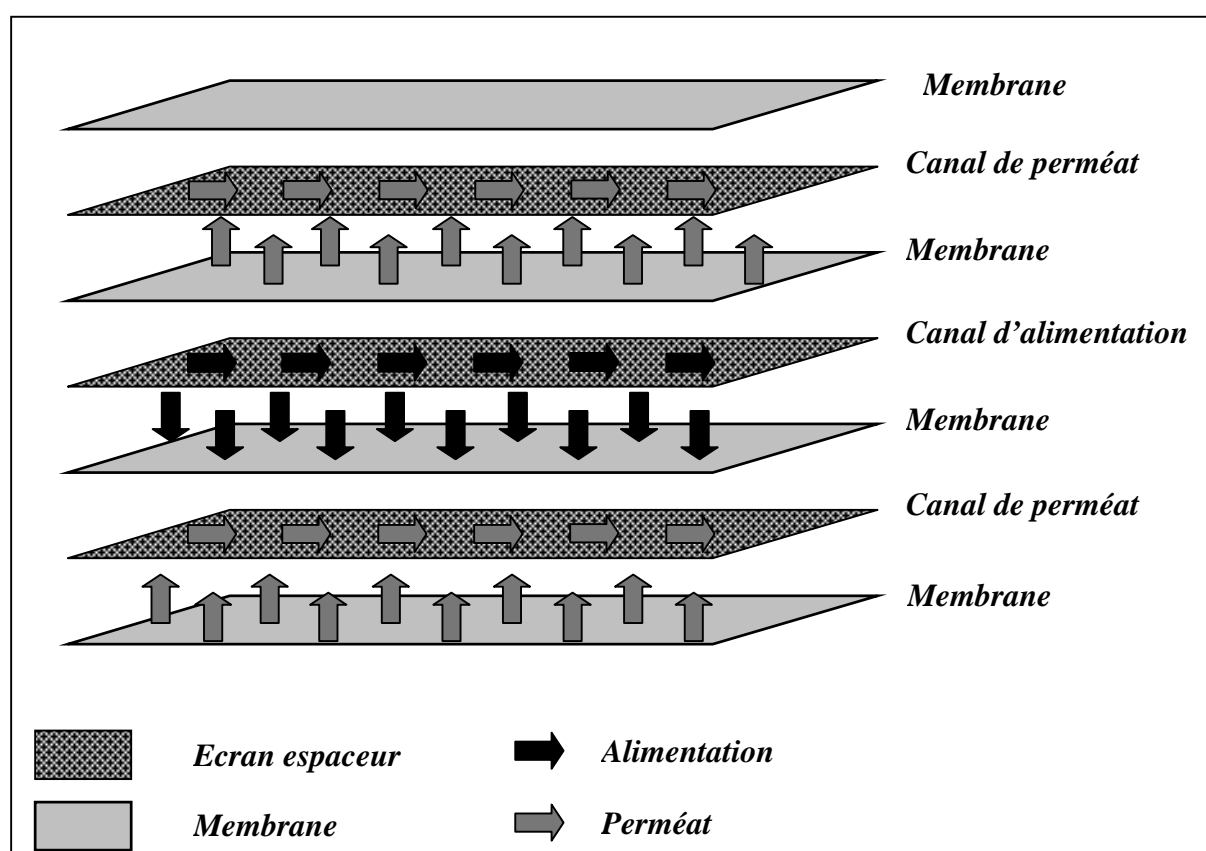


FIGURE IV.2. Schéma du carter de filtration des membranes cassettes

**TABLEAU IV.1.** Caractéristique des membranes cassettes utilisées

Type	OMEGA™	OMEGA™	OMEGA™	ULTRAN Slice	OMEGA™	OMEGA™
Seuil de coupure	1 kDa	5 kDa	10 kDa	10 kDa	30 kDa	50 kDa
Origine	Pall	Pall	Pall	Schleicher & Schuell	Pall	Pall
Composition	PES	PES	PES	PES	PES	PES
Surface (m <sup>2</sup> )	0.09	0.09	0.09	0.1	0.09	0.09
Pression maximum (bar)	5.2	5.2	5.2	6	5.2	5.2
Température maximum (°C)	60	60	60	55	60	60
Gamme de pH	1 - 14	1 - 14	1 - 14	1 - 14	1 - 14	1 - 14



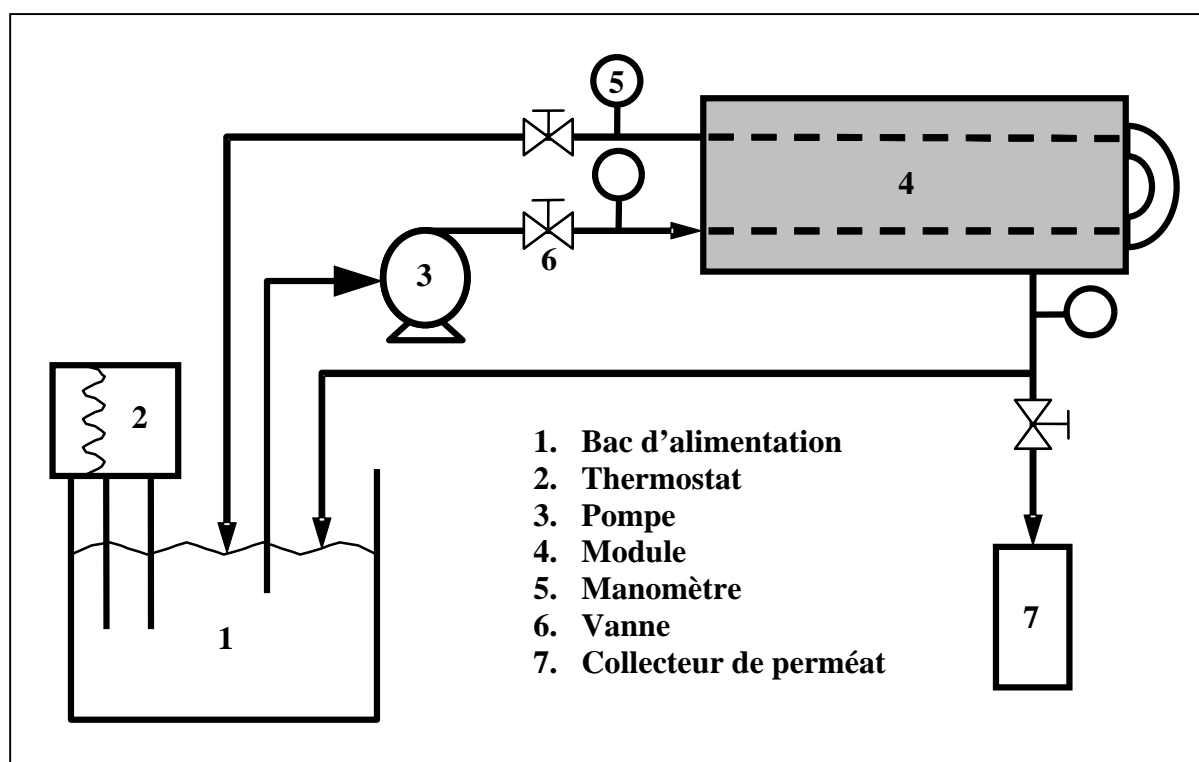


**FIGURE IV.3.** Schéma de fonctionnement d'une membrane cassette

La vitesse tangentielle d'alimentation est calculée en considérant que le canal d'alimentation est entièrement ouvert (Annexe 6). En réalité, les grilles et les espaceurs modifient la section ouverte et l'hydrodynamique de l'écoulement. La valeur calculée est donc simplement indicative, et ne représente pas l'hydrodynamique réelle du système. La pression est mesurée en amont du carter sur le circuit alimentation, en aval du carter sur le circuit rétentat et le circuit perméat par des manomètres. La pression transmembranaire est donc déterminée par l'équation :  $TMP = [(P_{\text{alimentation}} + P_{\text{rétentat}})/2] - P_{\text{perméat}}$ .

#### IV.1.1.2. Membranes tubulaires

Comme dans le cas précédent, le module de filtration (Figure IV.4) comprend un bac d'alimentation de 5 litres équipé d'un thermostat pour la régulation de la température. Le liquide est envoyé au niveau du carter de filtration (MIC-RO 240, PCI Membrane Systems Ltd.) par une pompe à diaphragme (QUATTRO S/N : 1270, Pall-Filtron). Le carter est en inox 316, de dimension : L x D = 300 x 63.5 mm. Ce carter permet de placer 2 membranes tubulaires en série, avec une surface totale de 0.024 m<sup>2</sup>.



**FIGURE IV.4.** Schéma du module de filtration sur membrane tubulaire PCI

La pression transmembranaire est mesurée comme dans le cas précédent en amont du carter sur le circuit alimentation, en aval du carter sur le circuit rétentat et le circuit perméat par des manomètres.

Pour la membrane tubulaire, la vitesse tangentielle d'alimentation est calculée à partir de l'équation :  $V \text{ (m/s)} = Q / (1/4\pi D^2 \times N)$ , avec Q débit d'alimentation (m<sup>3</sup>/s), N nombre de canaux et D diamètre intérieure de la membrane (m).

Les membranes utilisées sont des membranes en polysulfone (PS) en forme de tubulaire (PCI) dont les caractéristiques sont précisées dans le tableau IV.2.

**TABLEAU IV.2.** Caractéristique des membranes tubulaires PCI

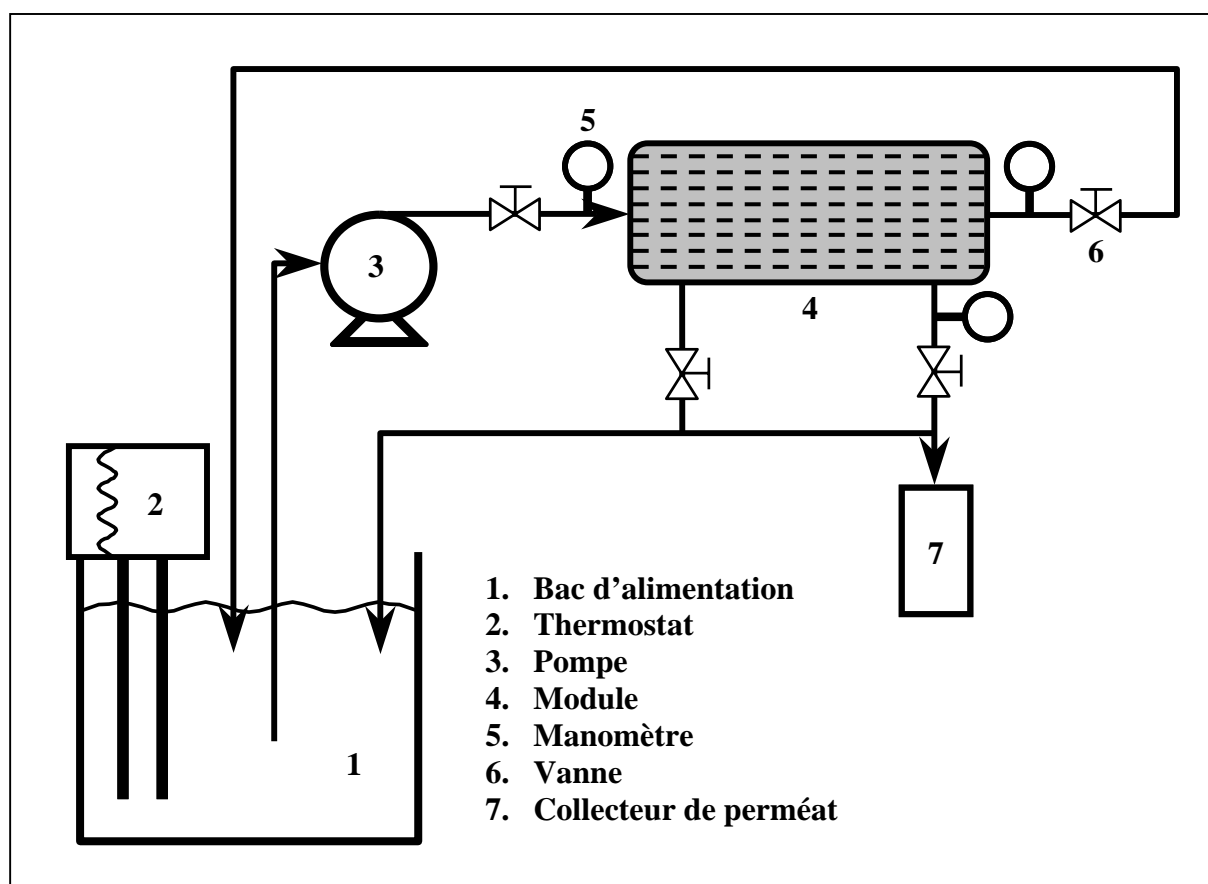
Type	PU608	PU120
Seuil de coupure	8 kDa	20 kDa
Origine	PCI	PCI
Composition	Polysulfone	Polysulfone
Surface (m <sup>2</sup> )	0.012	0.012
Diamètre intérieur (mm)	12.5	12.5
Longueur (mm)	300	300
Pression max (bar)	30	15
Température max (°C)	80	80
Gamme de pH	1.5 - 12	1.5 - 12

#### IV.1.1.3. Membranes céramiques

Les essais ont été réalisés sur deux types de membranes céramiques, produites par la société TAMI et la société ORELIS (Tableau IV.3). Pour les membranes TAMI, le module de filtration (Figure IV.5) comprend un bac d'alimentation de 10 litres équipé d'un thermostat pour la régulation de la température. Le liquide est envoyé au niveau du carter de filtration (TAMI Industries) par une pompe à diaphragme (QUATTRO S/N : 1270, Pall-Filtron). Le carter est en inox 316, avec une longueur de 1209 mm. Ce carter permet d'introduire une membrane multicanal tubulaire avec une surface de 0.2 m<sup>2</sup>. La pression transmembranaire et la vitesse tangentielle d'alimentation sont déterminées de la même manière que pour la membrane PCI.

**TABLEAU IV.3.** Caractéristique des membranes céramiques utilisées

Type	CéRAM <i>INSIDE</i> ®	CéRAM <i>INSIDE</i> ®	KERASEP™
Seuil de coupure	15 kDa	0.2 µm	50 kDa
Origine	TAMI	TAMI	ORELIS
Composition	ZrO <sub>2</sub> -TiO <sub>2</sub>	ZrO <sub>2</sub> -TiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -TiO <sub>2</sub>
Surface (m <sup>2</sup> )	0.2	0.2	0.155
Diamètre ext./int.	Ø 25 mm à 8 canaux de Ø hydraulique 6 mm	Ø 25 mm à 8 canaux de Ø hydraulique 6 mm	Ø 25 mm à 7 canaux de Ø hydraulique 6 mm
Longueur (mm)	1200	1200	1178
Pression max (bar)	10	10	10
Température max (°C)	350	350	100
Gamme de pH	0 - 14	0 - 14	0 - 14



**FIGURE IV.5.** Schéma du module de filtration sur membrane céramique TAMI

Par ailleurs, les membranes céramiques de la société ORELIS, fournies par la société APPLEXION, ont été testées avec une installation prêtée par la société APPLEXION. Le pilote comprend un bac d'alimentation de 20 litres en inox avec une double enveloppe pour la régulation de la température. Ce pilote possède deux pompes, une pompe volumétrique type moineau pour l'alimentation, et une pompe centrifuge pour régler la vitesse dans la boucle de recirculation du rétentat (Figure IV.6). Il possède deux carters en série en inox permettant d'introduire deux membranes multicanal cylindriques pour une surface totale de  $0.31 \text{ m}^2$ .



**FIGURE IV.6.** Pilote de filtration UF-4 (APPLEXION) pour les membranes ORELIS

### IV.1.2. Protocoles opératoires

#### IV.1.2.1. Mesure de la perméabilité hydraulique des membranes

Pour chaque module utilisé, l'installation est complètement vidée avant chaque filtration. De l'eau distillée est ensuite ajoutée, et l'installation est alors démarrée à faible vitesse et faible pression jusqu'à l'élimination totale de l'air contenu dans la membrane. L'eau est maintenue en contact avec la membrane pendant 24 heures pour en achever l'hydratation.

Afin de s'assurer que la membrane conserve ses capacités d'un essai à l'autre, la perméabilité de la membrane est mesurée avec l'eau distillée à 20 - 25°C, à différents débits d'alimentation (Tableau IV.4). Avant chaque expérience il est nécessaire de s'assurer que la membrane a bien cette caractéristique initiale, afin de vérifier que la membrane est correctement nettoyée et qu'elle ne se détériore pas au cours du temps.

**TABLEAU IV.4.** Perméabilité à l'eau des membranes organiques et céramiques

Type	Composition	Seuil de coupure (kDa)	Perméabilité de la membrane (l/m <sup>2</sup> .h.bar)
OMEGA™	PES	1	42*
OMEGA™	PES	5	88*
OMEGA™	PES	10	174*
OMEGA™	PES	30	534*
OMEGA™	PES	50	540*
ULTRAN Slice	PES	10	149
PU608	PS	8	36
PU120	PS	20	24
CéRAM <i>INSIDE</i> ®	ZrO <sub>2</sub> -TiO <sub>2</sub>	15 kDa	64
CéRAM <i>INSIDE</i> ®	ZrO <sub>2</sub> -TiO <sub>2</sub>	0.2 µm	1653
KERASEP™	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> - TiO <sub>2</sub>	50 kDa	67

\*Stoenescu (2001)

#### IV.1.2.2. Filtration de l'huile

Avant chaque essai les membranes organiques sont conditionnées dans le glycérol pendant 90 minutes puis immergées toute la nuit dans l'huile de tournesol raffinée avant d'être installées dans le module afin de laisser pénétrer l'huile. Les membranes inorganiques sont mises directement au contact de l'huile raffinée dans le module. L'huile raffinée est filtrée afin de déterminer la perméabilité de la membrane à l'huile. L'installation est alors purgée et l'huile raffinée remplacée par de l'huile de tournesol brute obtenue par expression des graines de tournesol oléique fournies par la Toulousaine de Céréales sur l'extrudeur bi-vis type CLEXTRAL BC 45. Afin de maintenir la concentration d'alimentation constante, le perméat et le rétentat sont recyclés dans le bac d'alimentation. Ainsi, il est possible d'atteindre l'état stationnaire avec un volume minimum de solution d'alimentation.

Pour chaque membrane l'influence de la pression transmembranaire, de la température et de la vitesse de la circulation d'alimentation est étudiée de la même manière : l'évolution du flux est suivie au cours du temps, et l'état pseudo-stationnaire est supposé atteint lorsque le flux de perméat est constant. Le flux de perméat est déterminé à partir d'une mesure de débit volumique du perméat. L'ensemble des conditions utilisées est représenté dans le tableau IV.5.

**TABLEAU IV.5.** Ensemble des conditions expérimentales testées pour les différentes membranes

Type de membrane	Pression transmembranaire (bar)	Température (°C)	Débit d'alimentation (l/h)
Membrane cassette	1 - 6	25 - 50	6 - 100
Membrane tubulaire	1 - 6	35 - 75	60 - 160
CéRAM <i>INSIDE</i> ® 15 kDa	4 - 6	55 - 95	70 - 200
CéRAM <i>INSIDE</i> ® 0.2 µm	1 - 5	25 - 95	130 - 300
KERASEP™	1 - 6	40 - 90	/

A chaque état pseudo-stationnaire atteint un volume (100 ml) de l'échantillon de perméat est prélevé pour les dosages, ainsi que 100 ml de la solution d'alimentation.

L'analyse des huiles avant et après filtration est faite selon les méthodes normalisées : indice d'acide et dosage d'acidité (NF T60-204), dosages de phosphore et de phospholipides

(AOCS Ca 12-55) (Annexe 3). La couleur est mesurée selon la norme CIE L\*a\*b\* avec un spectrophotomètre (CM 508i, Minolta) (Annexe 4). La transmission de la lumière à travers la solution est évaluée avec l'indice « L », la couleur jaune/bleu avec l'indice « b » et la couleur verte/rouge par l'indice « a ».

#### IV.1.2.3. Nettoyage de la membrane

Quand la filtration est terminée, la solution d'alimentation est progressivement remplacée par l'eau distillée. 20 à 30 litres d'eau sont ensuite filtrés pour compléter le rinçage. Le nettoyage est réalisé selon le protocole suivant :

- traitement avec un agent de nettoyage,
- rinçage à l'eau distillée, à température ambiante jusqu'au pH redevienne normal (5 - 6),
- vérification de la perméabilité hydraulique.

La sélection de l'agent de nettoyage a fait l'objet d'une étude spécifique afin de trouver les conditions les plus efficaces. Trois traitements ont été comparés sur la membrane PES Pall de 10 kDa :

- i) immersion de la membrane dans une solution de lipase à 3 mg/ml à 37°C, pH de 7.2 et pendant 80 minutes, suivi d'un rinçage à l'eau et d'un rétrolavage avec une solution de dodécyl sulfate de sodium (0.1% m/v),
- ii) deux rétrolavages successifs avec une solution de dodécyl sulfate de sodium (0.1% m/v),
- iii) deux rétrolavages avec une solution de dodécyl sulfate de sodium (0.1% m/v) entrecoupés par un rétrolavage à l'eau.

Dans chaque cas, le rétrolavage est opéré à 2 bars et 45°C pendant 30 minutes.

Pour les membranes inorganiques, l'agent de nettoyage est de la solution de soude à 20 g/l. Le nettoyage est opéré à 1 - 2 bars et 85°C pendant 60 minutes.

A titre d'exemple, la récupération du flux d'eau après nettoyage dans le cas des membranes PES Pall est présentée dans le tableau IV.6. Observons que toutes les méthodes de nettoyage testées sont efficaces. Le nettoyage en présence d'enzymes (méthode-1) apparaît comme la meilleure méthode, comme indiqué dans plusieurs études (Munoz-Aguado *et al.*, 1996; Maartens *et al.*, 1996). Pour la plupart des essais nous avons cependant choisi la méthode-3, car cette méthode est efficace et moins coûteuse.

**TABLEAU IV.6.** Pourcentage de récupération du flux d'eau après nettoyage de la membrane

Après ultrafiltration de l'huile	30 - 40 %
Après nettoyage de la membrane :	
Méthode-1	100 %
Méthode-2	93 %
Méthode-3	98 %

### IV.1.3. Huiles filtrées

#### IV.1.3.1. Huiles de tournesol raffinées

L'huile de tournesol raffinée est de l'huile commerciale dont la composition a été contrôlée (Tableau IV.7).

**TABLEAU IV.7.** Composition de l'huile de tournesol raffinée (par 100 g)

Acides gras saturés	12 g
Acides gras mono-insaturés	26 g
Acides gras poly-insaturés	62 g
Vitamine E	46 mg

#### IV.1.3.2. Huiles de tournesol brutes

Les huiles de tournesol brutes sont produites par expression des graines de tournesol oléique fournies par la Toulousaine de Céréales en extrudeur bi-vis type CLEXTRAL BC 45. Plusieurs lots ont été utilisés dont les caractéristiques sont rassemblées dans le tableau IV.8.

**TABLEAU IV.8.** Caractéristique des huiles de tournesol brutes

Indice d'acide (mg KOH/g)	1.55 - 2.70
Phosphore (mg/kg)	16 - 76
Phospholipides (mg/kg)	486 - 2288
Couleur :	
L	71 - 91
a	-1.5 - 1.5
b	57 - 77
Référence	G007 - G008



#### IV.1.4. Réponses mesurées

Deux réponses sont généralement mesurées dans les procédés membranaires : le flux global de perméat et le taux de rétention des solutés.

##### IV.1.4.1. Flux global de perméat

Le flux global ou flux volumique de perméat est déterminé par une mesure de débit volumique du perméat, ou par un débitmètre électromagnétique situé à la sortie de la membrane du côté perméat dans le cas du pilote APPLEXION. La valeur obtenue est une valeur volumique (l/h) globale de perméat. Cette valeur est ensuite rapportée à l'unité de surface filtrante pour obtenir la valeur de flux en  $\text{l/m}^2\cdot\text{h}$ . En unité internationale ce flux peut s'exprimer sous la forme d'une vitesse en  $\text{m/s}$  ( $\text{m}^3/\text{m}^2\cdot\text{s}$ )

Ce flux est mesuré lorsque l'état pseudo-stationnaire est atteint, c'est à dire lorsque la valeur devient pratiquement constante.

##### IV.1.4.2. Taux de rétention des solutés

Le taux de rétention est calculé à partir de la formule :  $R_i = 1 - (C_{Pi}/C_{Ai})$ , où  $C_{Ai}$  et  $C_{Pi}$  sont respectivement les concentrations de soluté i dans l'alimentation et le perméat.

#### IV.2. COMPARAISON DES MEMBRANES DE FILTRATION

Pour chaque type de membrane, le comportement des triglycérides est étudié par ultrafiltration de l'huile de tournesol raffinée. Puis l'efficacité de la purification est déterminée pour l'huile brute.

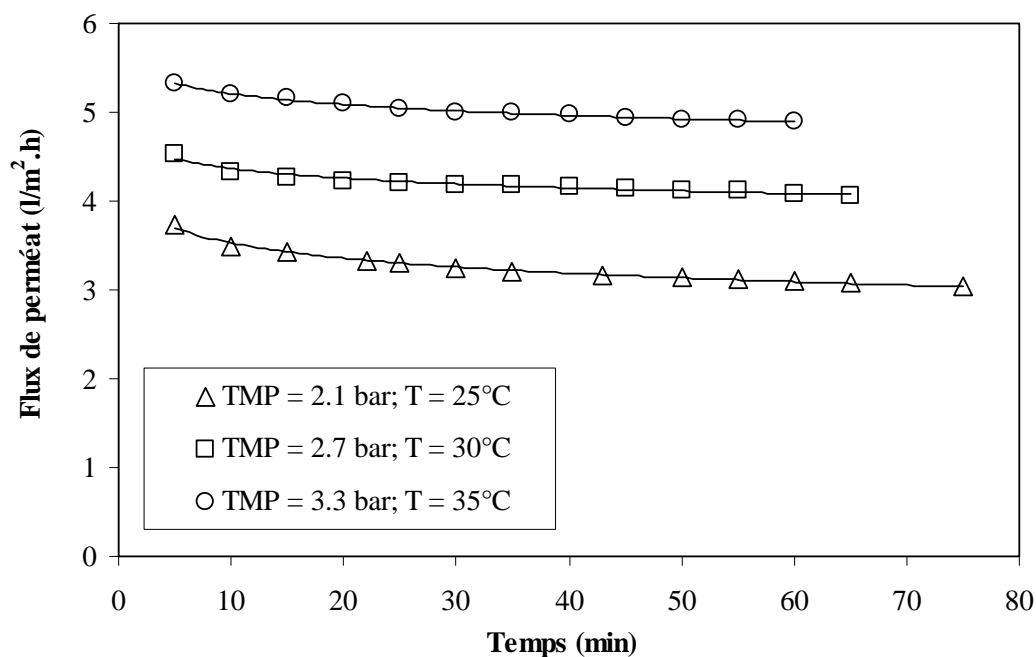
##### IV.2.1. Membranes PES Pall (OMEGA)

L'influence des quatre facteurs seuil de coupure, pression transmembranaire, température et vitesse tangentielle est étudiée pour l'ultrafiltration des huiles raffinées et brutes.

##### IV.2.1.1. Influence du seuil de coupure

**Dans le cas de l'huile de tournesol raffinée**, cinq membranes PES Pall de composition et structure identiques (Tableau V.1), avec des seuils de coupure de 1 kDa, 5 kDa, 10 kDa, 30 kDa et 50 kDa sont comparées. L'évolution du flux au cours du temps pour la membrane de

10 kDa montre que le flux décroît rapidement puis se stabilise sur une longue période (Figure IV.7). Il en est de même avec les autres membranes. Ces résultats montrent que le colmatage lié aux triglycérides est constant, mais les valeurs de flux sont faibles par rapport à celles obtenues avec de l'eau ( $174 \text{ l/m}^2\text{.h.bar}$  avec l'eau et 3 à  $5 \text{ l/m}^2\text{.h}$  pour l'huile raffinée avec la membrane de 10 kDa). Des résultats comparables sont rapportés par Nabi *et al.* (2000), Pagliero *et al.* (2001, 2004).



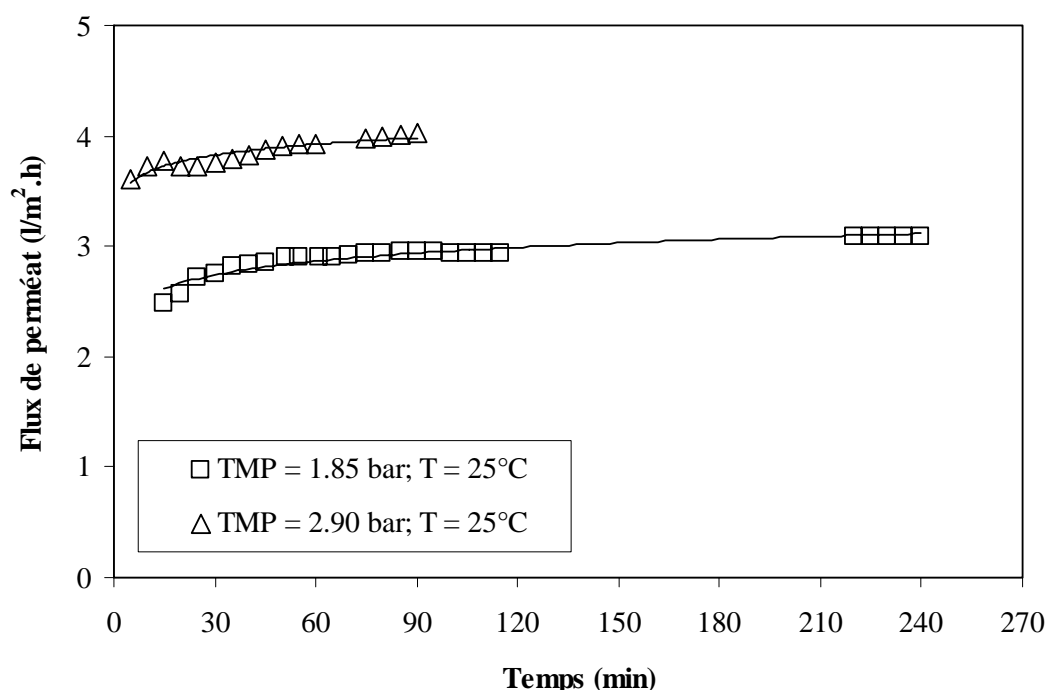
**FIGURE IV.7.** Evolution du flux de perméat en fonction du temps lors de la filtration d'huile de tournesol raffinée sur membrane PES Pall de 10 kDa à un débit d'alimentation de 6.5 l/h

La valeur du flux de perméat à l'état stationnaire augmente avec le seuil de coupure, jusqu'à 10 kDa, puis le flux de perméat diminue légèrement (Tableau IV.9). Les valeurs de flux obtenues, bien que faibles, sont néanmoins relativement élevées par comparaison à celles présentées dans les différents travaux réalisés avec des membranes organiques (Ong *et al.*, 1999; Alicieo *et al.*, 2002).

**Dans le cas de l'huile de tournesol brute**, les flux obtenus avec les membranes de 1 et 5 kDa sont beaucoup trop faibles pour être exploitables. En effet il ne sort que quelques gouttes par heure, ce qui indique néanmoins que la présence d'impuretés dans l'huile brute colmate ces membranes. Avec la membrane de seuil de coupure 10 kDa, le flux augmente légèrement pendant les 60 premières minutes de filtration, puis se stabilise sur une longue période (Figure IV.8). Il en est de même pour les membranes de seuil de coupure de 30 et 50 kDa.

**TABLEAU IV.9.** Flux de perméat à l'état stationnaire pour les différentes membranes PES Pall lors de la filtration de l'huile de tournesol raffinée

Membrane	Flux de perméat (l/m <sup>2</sup> .h)	Pression (bar)
PES Pall 1 kDa	0.6	3.4
PES Pall 5 kDa	2.4	3.7
PES Pall 10 kDa	7.2	3.6
PES Pall 30 kDa	6.4	3.5
PES Pall 50 kDa	6.0	3.7

**FIGURE IV.8.** Evolution du flux de perméat en fonction du temps lors de la filtration d'huile de tournesol brute sur membrane PES Pall de 10 kDa pour un débit d'alimentation de 24 l/h

Remarquons cependant que l'augmentation du flux pendant la phase transitoire est à l'inverse de ce qui est décrit dans le cadre des solutions aqueuses. En effet, de façon générale avec les solutions aqueuses, le flux diminue nettement pendant les premières minutes de filtration, à cause de l'apparition d'une couche de polarisation de concentration des molécules retenues (Baker, 2004). Dans le cas de l'huile brute, l'augmentation du flux pourrait s'expliquer par l'imbibition progressive de la membrane permettant un meilleur écoulement de l'huile. La valeur de flux stabilisé montre qu'il n'y a pas de colmatage significatif de la membrane, avec des valeurs de flux proches de celles obtenues avec l'huile raffinée, pour les mêmes seuils de coupure.

En revanche, à partir de 10 kDa la valeur de flux augmente avec le seuil de coupure de la membrane, contrairement à l'huile raffinée; et la valeur de flux est plus élevée avec l'huile brute qu'avec l'huile raffinée pour les membranes de 30 et 50 kDa (Tableau IV.10), alors qu'elle est comparable avec la membrane de 10 kDa. Ce résultat indique que l'huile brute ne peut pas être considérée comme une solution de triglycérides contenant des impuretés, et que la structure du milieu et ses interactions avec la membrane sont des paramètres qui ont une influence importante.

**TABLEAU IV.10.** Flux de perméat à l'état stationnaire pour les différentes membranes PES Pall lors de la filtration de l'huile de tournesol brute

Membrane	Flux de perméat (l/ m <sup>2</sup> .h)	Pression (bar)
PES Pall 10 kDa	6.0	3.5
PES Pall 30 kDa	12.0	3.5
PES Pall 50 kDa	24.1	3.5

Quelles que soient les conditions opératoires utilisées, le taux de rétention des acides gras libres est très faible. Il atteint une valeur de 2% avec la membrane de 50 kDa, 10% avec la membrane de 30 kDa et 0.5% avec la membrane de 10 kDa (Tableau IV.11). Ce résultat déjà observé dans les travaux antérieurs (Iwama, 1987; Lin *et al.*, 1997; Subramanian *et al.*, 1998a; Ong *et al.*, 1999) n'est pas surprenant car les acides gras sont de petite taille (< 300 Da).

En revanche, la rétention des phospholipides apparaît beaucoup plus efficace. Lorsque le flux de perméat est stabilisé, le taux de rétention est voisin de 85% avec la membrane de 10 kDa, compris entre 36 et 56% avec la membrane de 30 kDa, et entre 15 et 30% avec la membrane de 50 kDa (Tableau IV.12).

**TABLEAU IV.12.** Taux de rétention des phospholipides lors de la filtration de l'huile de tournesol brute avec les membranes PES Pall (température de 50°C, vitesse tangentielle d'alimentation de 0.03 - 0.04 m/s)

Pression (bar)	Taux de rétention (%)		
	PES Pall 10 kDa	PES Pall 30 kDa	PES Pall 50 kDa
2.5	85	56	29
3.5	86	54	12
4.5	86	36	15

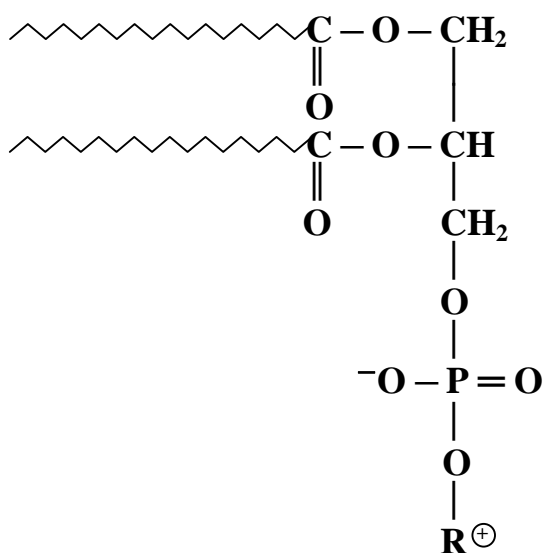
**TABLEAU IV.11.** Acidité des huiles filtrées et taux de rétention des acides gras libres lors de la filtration de l'huile de tournesol brute avec les membranes PES Pall

Nature	Pression (bar)	Température (°C)	Vitesse tangentielle (m/s)	PES Pall 10 kDa		PES Pall 30 kDa		PES Pall 50 kDa	
				Indice d'acide (mg KOH/g)	Taux de rétention (%)	Indice d'acide (mg KOH/g)	Taux de rétention (%)	Indice d'acide (mg KOH/g)	Taux de rétention (%)
Huile brute	/	/	/	1.55	/	2.53	/	2.47	/
Huile filtrée (perméat)	1.8	25	0.026	1.55	0.03	/	/	/	/
	2.9	25	0.026	1.55	0.01	/	/	/	/
	3.9	25	0.026	1.55	0.00	/	/	/	/
	4.7	25	0.026	1.55	0.03	/	/	/	/
	1.8	35	0.026	1.55	0.24	/	/	/	/
	3.0	35	0.026	1.55	0.46	/	/	/	/
	4.7	35	0.026	1.55	0.24	/	/	/	/
	5.6	35	0.026	1.55	0.24	/	/	/	/
	2.3	50	0.033	1.55	0.20	/	/	/	/
	3.3	50	0.033	1.55	0.26	/	/	/	/
	4.4	50	0.033	1.55	0.24	/	/	/	/
	5.2	50	0.033	1.55	0.19	/	/	/	/
	2.5	50	0.040	/	/	2.42	4.54	2.47	0.00
	3.5	50	0.040	/	/	/	/	2.47	0.00
	4.5	50	0.040	/	/	2.49	1.80	2.45	1.01
	2.5	50	0.070	/	/	2.39	5.69	2.45	0.81
	3.5	50	0.070	/	/	2.39	5.76	2.44	1.42
	4.5	50	0.070	/	/	2.42	4.60	2.44	0.81
	2.5	50	0.100	/	/	2.30	9.14	/	/
	3.5	50	0.100	/	/	2.27	10.30	/	/
	4.5	35	0.040	/	/	2.47	2.29	2.47	0.00
	4.5	40	0.040	/	/	2.50	1.14	2.42	2.02
	4.5	45	0.040	/	/	2.42	4.62	2.47	0.00

La couleur de l'huile se caractérise par deux teintes : le jaune, associé à la présence de carotène, et le vert associé à la chlorophylle (Karleskind et Wolff, 1992). La coloration est mesurée à l'aide d'un spectrophotomètre selon le référentiel du CIE  $L^*a^*b^*$ . La transmission de la lumière à travers la solution est évaluée avec l'indice « L », la couleur jaune avec l'indice « +b » et la couleur verte par l'indice « -a ». Cette méthode permet une très bonne corrélation avec la quantité de carotène présent dans le milieu (Rossi *et al.*, 2001). Les résultats présentés dans le tableau IV.13 montrent que l'huile filtrée est plus limpide que l'huile brute. L'ultrafiltration semble donc permettre l'élimination des impuretés et/ou des micelles qui nuisent à la qualité visuelle de l'huile. Mais les valeurs de « a » et « b » indiquent cependant que le caractère jaune/vert de l'huile est renforcé, et donc que l'ultrafiltration n'éliminerait pas ces composés colorants.

En conclusion de cette série d'essais, il apparaît que les membranes de 10 kDa et 30 kDa présentent les performances les plus intéressantes : ces deux membranes ont un flux de perméat élevé associé à une bonne rétention des phospholipides.

Ces résultats sont en accord avec les données bibliographiques. En effet, les phospholipides sont des phosphoglycérolipides constitutifs des membranes cellulaires, caractérisés par le fait qu'à la différence des triglycérides, le troisième groupement hydroxyle du glycérol est lié à un groupement phosphate, porteur de charges négatives et lui-même estérifié par un alcool :



La répartition des différents ester de phospholipides en fonction de la nature de l'alcool estérifié et la composition en acide gras des mélanges extraits constituent une caractéristique de l'origine végétale dont un exemple est donné dans le tableau IV.14.

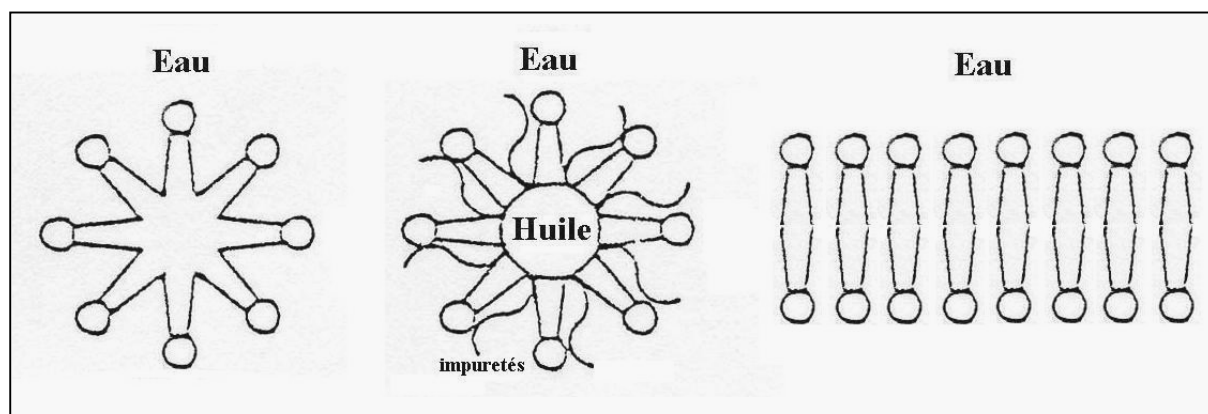
**TABLEAU IV.13.** Couleur des huiles filtrées après filtration de l'huile de tournesol brute avec les membranes PES Pall

Nature	Pression (bar)	Température (°C)	Vitesse tangentielle (m/s)	Indices								
				L			a			b		
				10 kDa	30 kDa	50 kDa	10 kDa	30 kDa	50 kDa	10 kDa	30 kDa	50 kDa
Huile raffinée	/	/	/	99			-1.3			6		
Huile brute	/	/	/	79	88	80	-0.8	-0.6	-0.5	58	77	69
Huile filtrée (perméat)	1.8	35	0.026	90	/	/	-0.9	/	/	64	/	/
	3.0	35	0.026	88	/	/	-1.4	/	/	61	/	/
	4.7	35	0.026	90	/	/	-1.5	/	/	63	/	/
	5.6	35	0.026	90	/	/	-1.5	/	/	62	/	/
	2.3	50	0.033	93	/	/	-1.8	/	/	64	/	/
	3.3	50	0.033	93	/	/	-2.1	/	/	63	/	/
	4.4	50	0.033	93	/	/	-2.0	/	/	62	/	/
	5.2	50	0.033	94	/	/	-2.1	/	/	62	/	/
	2.5	50	0.040	/	92	91	/	-2.3	-2.1	/	75	76
	3.5	50	0.040	/	92	91	/	-2.0	-2.1	/	75	76
	4.5	50	0.040	/	92	91	/	-1.8	-1.9	/	75	76
	2.5	50	0.070	/	92	90	/	-2.6	-1.7	/	75	76
	3.5	50	0.070	/	94	89	/	-2.6	-1.5	/	76	75
	4.5	50	0.070	/	91	91	/	-2.4	-1.9	/	73	76
	2.5	50	0.100	/	94	/	/	-2.8	/	/	75	/
	3.5	50	0.100	/	92	/	/	-2.8	/	/	73	/
	4.5	35	0.040	/	89	91	/	-1.6	-1.8	/	74	76
	4.5	40	0.040	/	93	91	/	-2.4	-1.9	/	75	76
	4.5	45	0.040	/	92	91	/	-2.3	-1.8	/	76	76

**TABLEAU IV.14.** Caractéristiques des phospholipides extraits de graine de tournesol classique d'après Grewal *et al.* (1978)

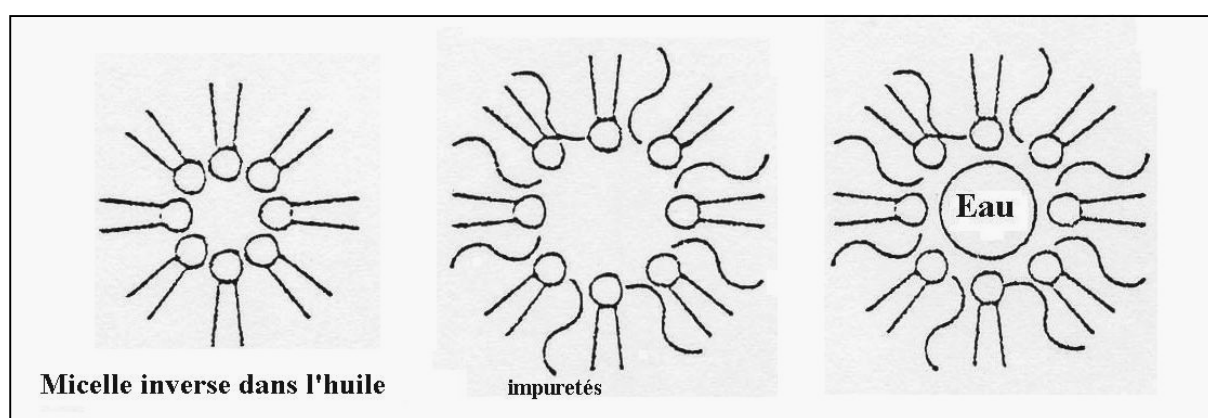
Répartition en ester de phospholipides (% poids) :	
Phosphatidylcholine (lécithine, PC)	25.4
Phosphatidylethanolamine (céphaline, PE)	11.0
Phosphatidylinositol (céphaline, PI)	19.4
Phosphatidylserine (PS)	0.8
Phosphatidylglycerol et Diphosphatidylglycerol (PG et DPG)	1.2
Acide phosphatidique (PA)	3.3
N-Acyl- phosphatidylethanolamine (NAPE)	1.0
Répartition en acide gras (% poids) :	
Acide palmitique (C16:0)	14.8
Acide stéarique (C18:0)	3.0
Acide oléique (C18:1)	13.3
Acide linoléique (C18:2)	68.7

La taille moléculaire moyenne des phospholipides (de l'ordre de 700 Da) est plus petite que celle des triglycérides (900 Da), mais la présence du groupement phosphate leur confère un caractère amphiphile dont l'hydrophilie est modérée. A titre indicatif, la lécithine brute de soja présente une balance hydrophile-lipophile HLB de 3, et la phosphatidylcholine purifiée à partir de cette dernière est donnée pour une valeur de 7 (Schneider, 1997). En phase aqueuse, le caractère surfactant des phospholipides se traduit par la formation des micelles qui peuvent être gonflées par des gouttelettes d'huile ou des impuretés hydrophobes; elles forment aussi la double couche définissant les membranes cellulaires :





Mais en milieu apolaire, comme celui constitué par les triglycérides de l'huile, les phospholipides sont aussi susceptibles de former des micelles inverses, dès lorsque leur concentration atteint un seuil limite appelé concentration critique des micelles (CMC) (Subramanian et Nakajima, 1997; Lin *et al.*, 1997). Ainsi la valeur de CMC des phospholipides dans l'huile de soja brute est de 1020 mg/kg alors que celle des phosphatidylcholines purifiées à partir de l'huile de soja dans le trioléine est de 440 mg/kg (Subramanian *et al.*, 2001b). La taille des micelles dans ce dernier cas est comprise entre 3.56 et 4.70 nm. Mais la taille des micelles inverses est aussi fonction de la présence d'impuretés à caractère hydrophile et de petites quantités d'eau :

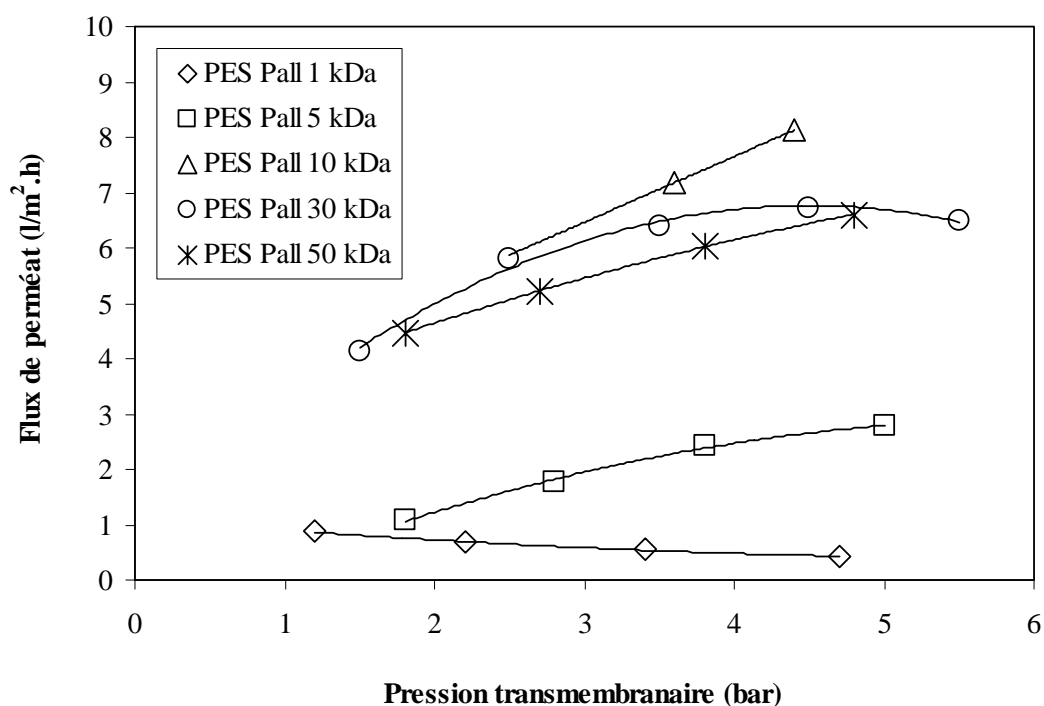


Ainsi, en milieu non polaire comme l'huile neutre ou dans l'hexane, les phospholipides de l'huile de soja peuvent être séparés des triglycérides avec des membranes d'ultrafiltration de seuil de coupure de 20 kDa ou moins (Iwama, 1987).

Dans notre cas, la concentration en phospholipides dans les huiles brutes issues de l'expression en extrudeur bi-vis des graines de tournesol oléique semble être suffisamment élevée pour permettre la formation de micelles inverses, associées à la présence d'autres impuretés et de traces d'eau. Le seuil de coupure efficace pour l'ultrafiltration de l'huile brute se situerait entre 10 et 30 kDa, mais plusieurs facteurs sont susceptibles d'influencer la rétention des phospholipides.

#### IV.2.1.2. Influence de la pression transmembranaire

**Avec l'huile de tournesol raffinée**, à une température de 40°C, et un débit d'alimentation de 24 l/h, le flux augmente avec la pression transmembranaire, exception faite de la membrane de 1 kDa (Figure IV.9).



**FIGURE IV.9.** Evolution du flux de perméat en fonction de la pression transmembranaire lors de la filtration d'huile de tournesol raffinée sur membranes PES Pall à une température de 40°C et un débit d'alimentation de 24 l/h

Le flux de perméat augmente avec la pression transmembranaire jusqu'à une valeur de pression seuil, à partir de laquelle la valeur de flux devient constante, ou décroît légèrement. Cette valeur se situe autour de 4 bars, mais varie légèrement suivant les membranes. Ce résultat indique qu'à partir de cette pression seuil, le flux limite est atteint, et qu'il ne faut pas travailler à une pression supérieure à 4 bars. Ce type de résultat est généralement rencontré lors de la formation d'une couche de polarisation de concentration à la surface de la membrane. Au-delà d'une valeur limite de la pression, les molécules s'accumulent sur la membrane forment une couche de la polarisation de concentration dont la perméabilité diminue avec la pression (Baker, 2004). Dans notre cas, cela indiquerait que les triglycérides ne peuvent être considérés comme un solvant circulant par simple convection dans un pore. En effet, l'huile de tournesol est un fluide newtonien, dont il est possible de décrire l'écoulement dans un milieu poreux par l'équation de Darcy,  $J = \Delta P / \mu R$ . La résistance de la membrane peut être calculée à partir des mesures de perméabilité à l'eau, et le flux à l'huile peut alors être calculé à partir des mesures de viscosité à l'huile (Tableaux IV.15 et IV.16).

**TABLEAU IV.15.** Viscosité de l'huile de tournesol à différentes températures

Température (°C)	Viscosité (cP)	
	Huile raffinée	Huile brute
25	48.36	47.74
30	40.44	42.86
35	33.26	38.67
40	30.14	32.37
45	22.59	27.66
50	16.41	23.99

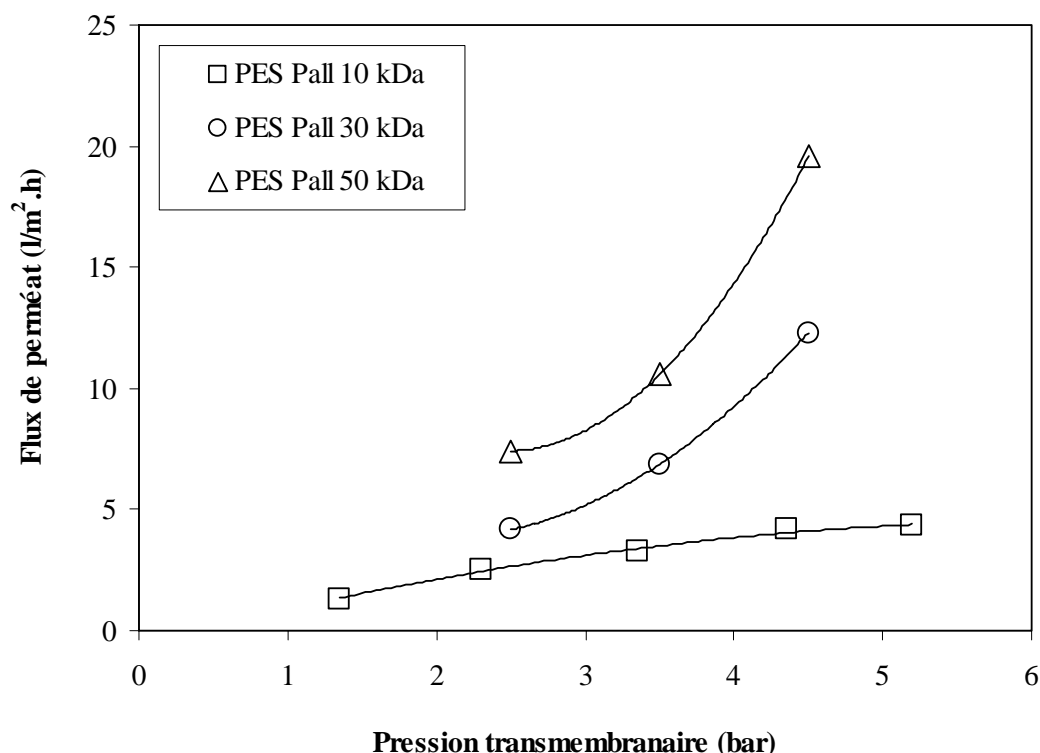
**TABLEAU IV.16.** Comparaison du flux de perméat mesuré et calculé à partir de l'équation de Darcy avec de l'huile de tournesol raffinée à 3.5 bars et 25°C

Membrane	Pression (bar)	Flux mesuré (l/m <sup>2</sup> .h)	Flux calculé (l/m <sup>2</sup> .h)
PES Pall 1 kDa	3.4	0.6	3.1
PES Pall 5 kDa	3.7	2.4	6.4
PES Pall 10 kDa	3.6	7.2	12.8
PES Pall 30 kDa	3.5	6.4	39.2
PES Pall 50 kDa	3.7	6.0	39.6

Si la forte viscosité de l'huile permet d'expliquer que le flux perméat est relativement faible, il existe une forte différence entre les valeurs expérimentales et les valeurs calculées, et le modèle simplifié ne permet pas de représenter le phénomène de filtration des triglycérides de façon satisfaisante. Ce résultat montre que l'écoulement n'est pas seulement lié à la loi de Darcy, mais que d'autres forces que la viscosité doivent être prises en compte.

Le comportement de la membrane de 10 kDa paraît le plus favorable, puisqu'elle autorise les flux de perméat les plus élevés (8 l/m<sup>2</sup>.h), même si la membrane de 30 kDa présente aussi également un flux élevé (6.5 l/m<sup>2</sup>.h).

L'influence de la pression transmembranaire est confirmée dans le cas du traitement de **l'huile de tournesol brute**. Ainsi avec les trois membranes de seuil de coupure de 10, 30 et 50 kDa, le flux augmente avec la pression transmembranaire (Figure IV.10). Il apparaît également que le flux de perméat est plus élevé avec l'huile de tournesol brute qu'avec l'huile raffinée pour les membranes de 30 et 50 kDa, alors qu'il est très proche pour la membrane de 10 kDa.

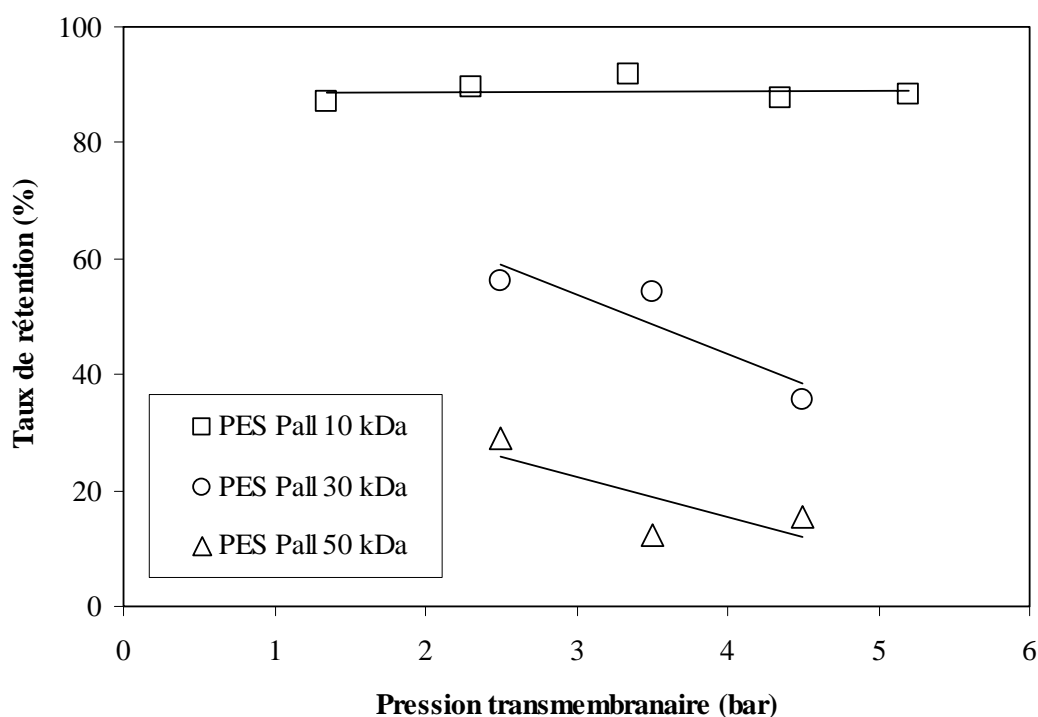


**FIGURE IV.10.** Evolution du flux de perméat en fonction de la pression transmembranaire lors de la filtration d'huile de tournesol brute sur membranes PES Pall à une température de 50°C et un débit d'alimentation de 24 l/h

Le taux de rétention en phospholipides reste élevé, supérieur à 80%, et ne dépend pas de la pression avec cette membrane de 10 kDa, alors qu'il diminue avec la pression pour les membranes de 30 et 50 kDa. Il est inférieur à 60% pour la membrane de 30 kDa, et à 30% pour la membrane 50 kDa (Figure IV.11). Par ailleurs, la pression n'a aucun effet sur l'efficacité de la décoloration.

Il semble donc que la structure du milieu formée dans l'huile brute soit différente de celle formée dans l'huile raffinée. La présence d'impuretés pourrait réduire les forces de cohésion intermoléculaire et faciliter l'écoulement de l'huile au travers de la membrane. Les phospholipides, lorsqu'ils sont retenus, pourraient être à l'origine d'une couche de polarisation qui réduit la perméabilité. Ainsi la membrane de 10 kDa a la même perméabilité pour l'huile raffinée et l'huile brute, alors que la membrane de 50 kDa présente une perméabilité élevée à l'huile brute mais la rétention en phospholipides est faible.

L'influence de la pression sur le flux de perméat peut être évaluée avec la loi de Darcy. En prenant comme origine le flux de perméat de l'huile de tournesol brute, l'influence de la pression peut être déduite par une simple règle de trois. La comparaison des valeurs de flux



**FIGURE IV.11.** Evolution du taux de rétention des phospholipides en fonction de la pression transmembranaire lors de la filtration d'huile de tournesol brute sur membranes PES Pall à une température de 50°C et un débit d'alimentation de 24 l/h

calculées avec les résultats expérimentaux (Tableau IV.17) montre que pour la membrane de 10 kDa, le calcul et la mesure se correspondent. La pente des deux droites est parallèle, alors que pour les membranes de 30 et 50 kDa, le flux augmente plus vite que prévu par le modèle, ce qui indique donc que pour ces deux membranes la résistance diminue avec la pression. Cette hypothèse est cohérente avec la décroissance du taux de rétention des phospholipides pour ces deux membranes, alors qu'il reste constant pour la membrane de 10 kDa (Figure IV.11).

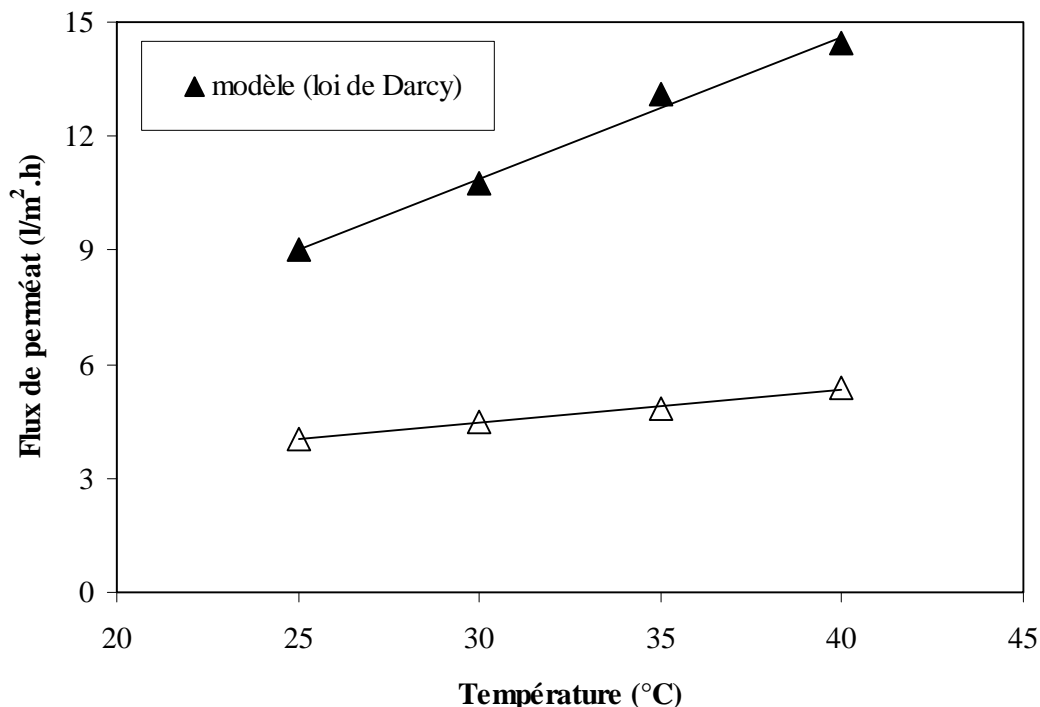
**TABLEAU IV.17.** Influence de la pression transmembranaire sur le flux de perméat de l'huile de tournesol brute mesuré et calculé à partir de l'équation de Darcy à 25°C

Pression (bar)	PES Pall 10 kDa		PES Pall 30 kDa		PES Pall 50 kDa	
	Flux mesuré (l/m <sup>2</sup> .h)	Flux calculé (l/m <sup>2</sup> .h)	Flux mesuré (l/m <sup>2</sup> .h)	Flux calculé (l/m <sup>2</sup> .h)	Flux mesuré (l/m <sup>2</sup> .h)	Flux calculé (l/m <sup>2</sup> .h)
2.5	2.5	8.4	4.2	27.9	7.4	28.3
3.5	3.2	12.2	6.9	39.2	10.6	39.6
4.5	4.2	15.9	12.3	50.4	19.6	50.9

Il faut donc supposer que la structure de l'huile raffinée est suffisamment cohésive pour former une couche dont la cohésion augmenterait avec la pression. La structuration de la couche d'huile à la surface de la paroi pourrait être liée aux interactions entre la membrane et l'huile. Plus les forces sont répulsives, plus la couche formée sera structurée. Ainsi, la perméabilité à l'huile dépendra à la fois de la composition de la membrane et de la taille des pores. L'écoulement de l'huile ne se produira que si la force motrice (gradient de pression) reste plus élevée que les forces de répulsion membrane/huile et de cohésion triglycérides/triglycérides. Mais, l'augmentation du gradient de pression semble augmenter les forces de cohésion de la couche, et elle n'augmenterait donc pas toujours le flux de perméat.

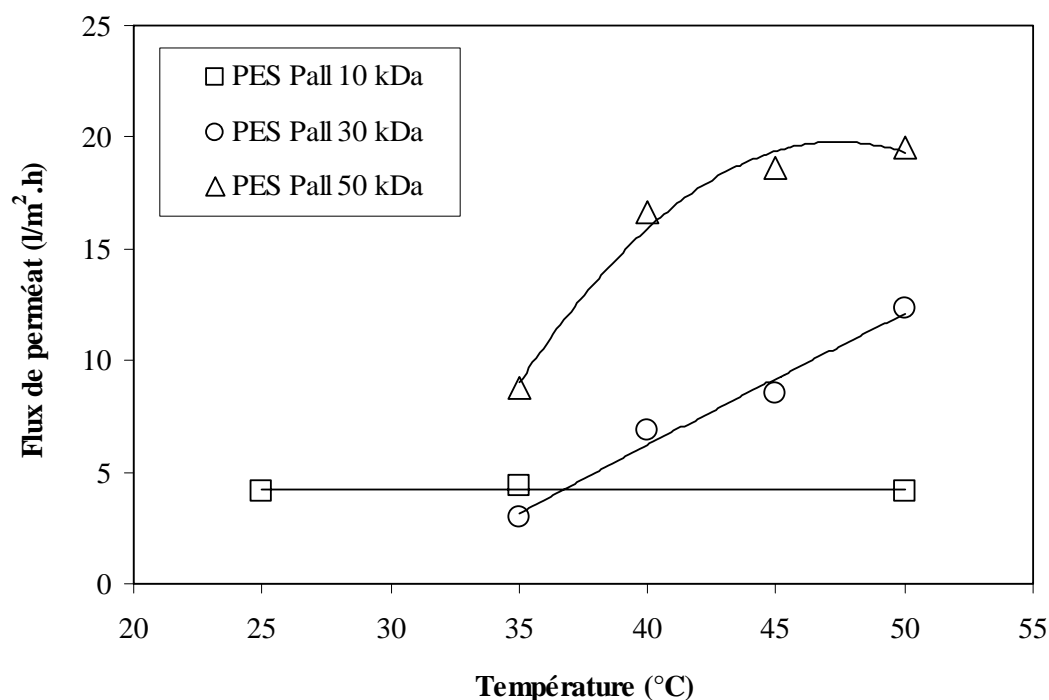
#### IV.2.1.3. Influence de la température

Le flux de perméat augmente avec la température lors de la filtration **d'huile de tournesol raffinée**, mais cette évolution est beaucoup plus faible que celle décrite par la loi de Darcy (Figure IV.12). Généralement, une augmentation de température se traduit par une nette augmentation de la valeur du flux de perméat, car la viscosité diminue.



**FIGURE IV.12.** Evolution du flux de perméat en fonction de la température lors de la filtration d'huile de tournesol raffinée sur membrane PES Pall de 10 kDa à une pression de 2.5 bars et un débit d'alimentation de 14 l/h

Avec l'huile de tournesol brute, l'influence de la température apparaît plus complexe. Pour un débit d'alimentation identique, 24 l/h, dans le cas de la membrane de 10 kDa, le flux de perméat semble rester constant alors que pour les membranes de 30 et 50 kDa, le flux augmente nettement (Figure IV.13).

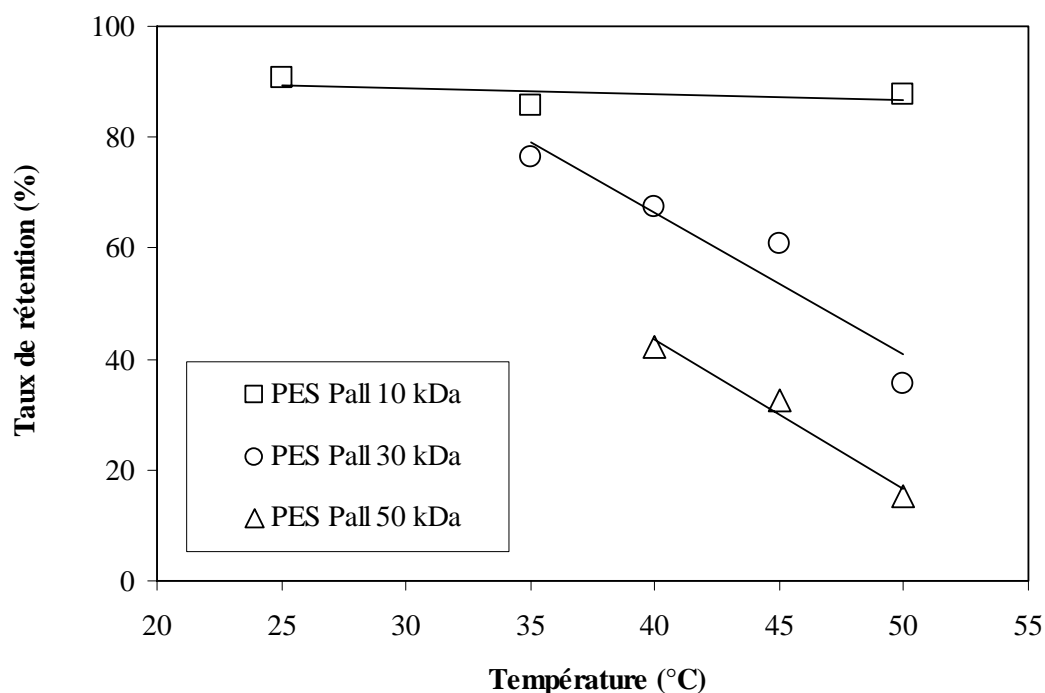


**FIGURE IV.13.** Evolution du flux de perméat en fonction de la température lors de la filtration de l'huile de tournesol brute sur membranes PES Pall à une pression de 4.5 bars et un débit d'alimentation de 24 l/h

Parallèlement, le taux de rétention des phospholipides reste élevé pour la membrane de 10 kDa (Figure IV.14) alors qu'il diminue pour les membranes de 30 et 50 kDa.

Ces résultats pourraient indiquer que la température diminue la taille des micelles de phospholipides dans l'huile, ce qui favoriserait leur passage à travers les membranes de seuil de coupure élevé (30 et 50 kDa) et minimiserait leur colmatage. Pour la membrane de 10 kDa, la diminution de la taille des micelles favoriserait son colmatage. Ce phénomène expliquerait que la température a plus d'influence sur le flux de perméat de l'huile brute que sur celui de l'huile raffinée. La diminution de la viscosité peut également modifier l'écoulement, et favorise la formation de tourbillons augmentant le coefficient de transfert de l'huile par réduction de la couche de polarisation (Pagliero *et al.*, 2001; Subramanian *et al.*, 2001a). La

comparaison entre le flux de perméat de l'huile de tournesol calculé à partir de l'équation de Darcy et le flux de perméat mesuré expérimentalement montre que l'influence de la température est plus importante que prévu (Tableau IV.18).



**FIGURE IV.14.** Evolution du taux de rétention des phospholipides en fonction de la température lors de la filtration d'huile de tournesol brute sur membranes PES Pall à une pression de 4.5 bars et un débit d'alimentation de 24 l/h

**TABLEAU IV.18.** Influence de la température sur le flux de perméat de l'huile de tournesol brute mesuré et calculé à partir de l'équation de Darcy

Température (°C)	PES Pall 30 kDa		PES Pall 50 kDa	
	Flux mesuré (l/m <sup>2</sup> .h)	Flux calculé (l/m <sup>2</sup> .h)	Flux mesuré (l/m <sup>2</sup> .h)	Flux calculé (l/m <sup>2</sup> .h)
40	6.9	4.2	16.6	9.6
45	8.6	4.9	18.6	11.2
50	12.3	5.6	19.6	12.9

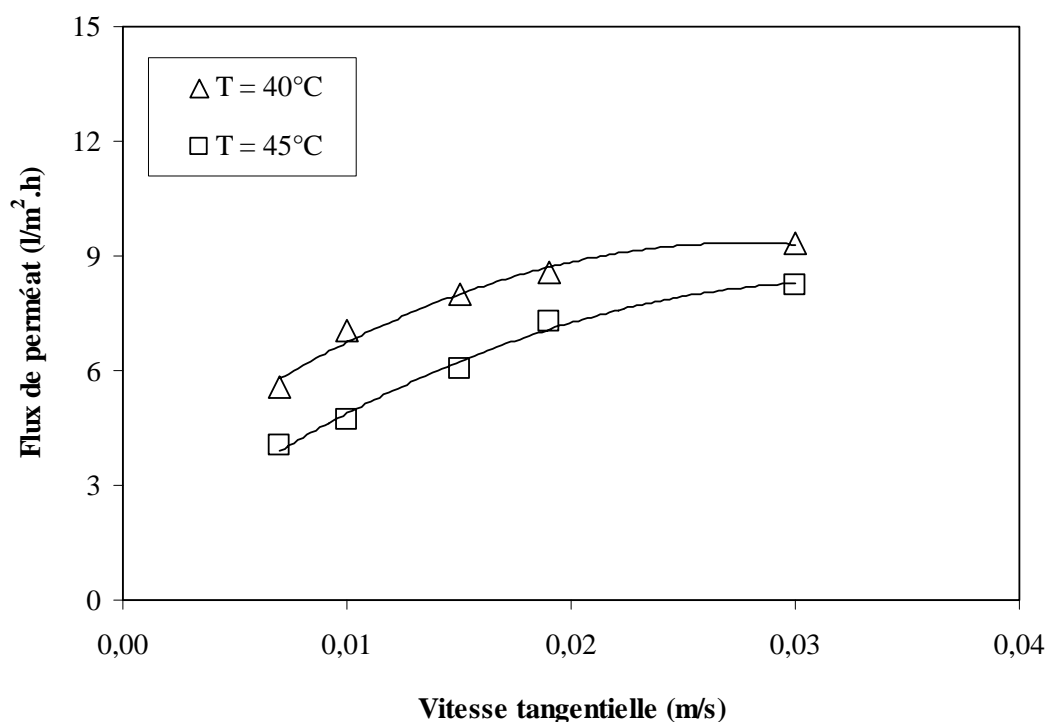
\*les calculs ont été réalisés en prenant les mesures de flux de perméat expérimentaux lors de la filtration d'huile de tournesol brute à 35°C et 1 bar. Pour la membrane de 30 kDa, 3.5 l/m<sup>2</sup>.h et pour la membrane de 50 kDa, 8 l/m<sup>2</sup>.h



L'augmentation brutale du flux avec la membrane de 50 kDa, et progressive avec la membrane de 30 kDa semble indiquer que la taille des micelles est très proche du seuil de coupure de ces membranes. Dès que la taille des micelles diminue, très rapidement la taille des pores de la membrane de 50 kDa devient trop grande pour retenir les phospholipides, et la couche de polarisation disparaît. Avec la membrane de 30 kDa, l'augmentation du flux est progressive, car la taille des micelles est encore suffisamment élevée pour que leur rétention conduise à la formation d'une couche de polarisation. Avec la membrane de 10 kDa, les micelles conserve une taille trop grande pour traverser les pores, ce qui ne modifie donc, ni la couche de polarisation, ni le flux de perméat. La taille des micelles serait donc comprise entre 10 kDa et 50 kDa, mais elle dépendrait de la température.

#### IV.2.1.4. Influence de la vitesse tangentielle

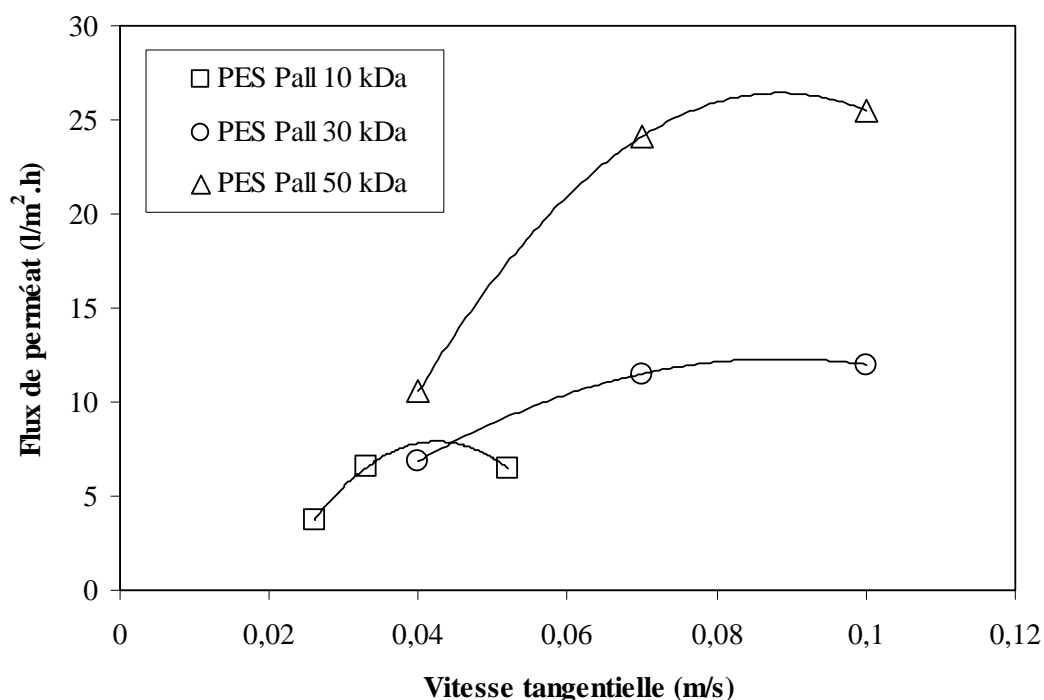
**Dans le cas de l'huile de tournesol raffinée**, la vitesse tangentielle permet d'augmenter le flux de perméat de façon significative (Figure IV.15). Ainsi, à 40°C, le flux de perméat passe de 6 à 9 l/m<sup>2</sup>.h, et à 45°C, il augmente de 4 à 8 l/m<sup>2</sup>.h. La vitesse tangentielle semble participer à la déstructuration de la couche formée à la surface de la membrane, et donc



**FIGURE IV.15.** Evolution du flux de perméat en fonction de la vitesse tangentielle lors de la filtration d'huile de tournesol raffinée sur membrane PES Pall de 10 kDa à une pression de 2.5 bars

facilite l'écoulement de l'huile au travers de la membrane. A 40°C, le calcul du flux de perméat, en utilisant la résistance obtenue par la mesure de la perméabilité hydraulique, conduit à une valeur de 14 l/m<sup>2</sup>.h. La valeur expérimentale devient donc proche du modèle.

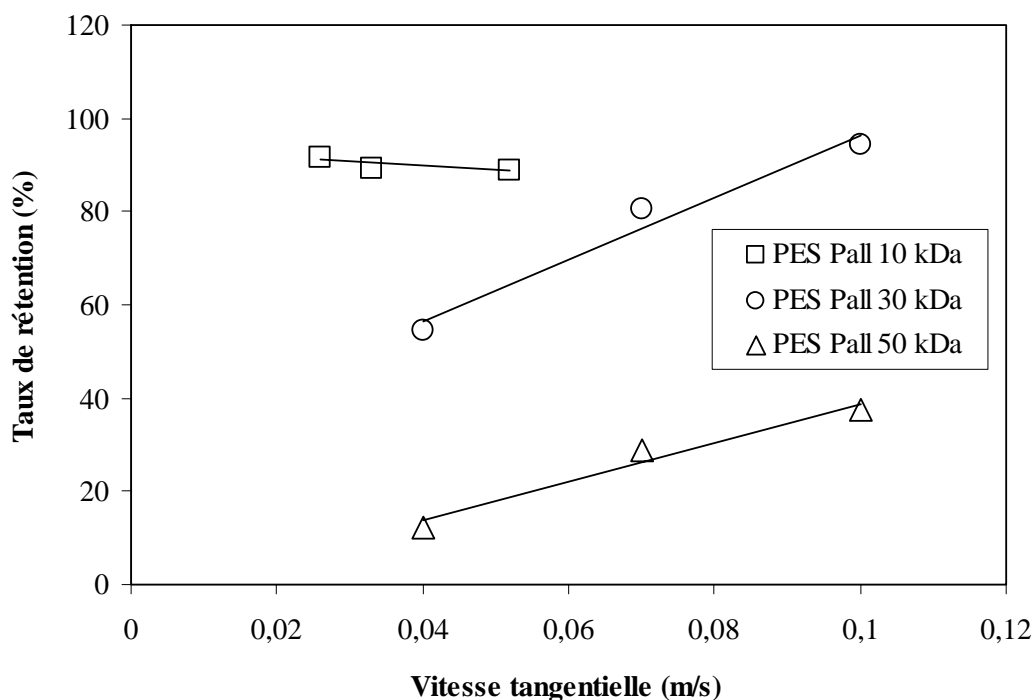
**Dans le cas de l'huile de tournesol brute**, la vitesse tangentielle permet d'augmenter le flux de perméat pour les trois membranes PES Pall (Figure IV.16).



**FIGURE IV.16.** Evolution du flux de perméat en fonction de la vitesse tangentielle lors de la filtration d'huile de tournesol brute sur membranes PES Pall à une pression de 3.5 bars et une température de 50°C

Ce résultat semble montrer l'existence d'une couche de polarisation de concentration aux fortes pressions qui peut être éliminée en augmentant le flux tangentiel. Il est alors possible d'augmenter le flux de perméat en se plaçant à des pressions et des vitesses tangentielles élevées.

Une autre hypothèse serait que le cisaillement diminue la taille des micelles, et donc le colmatage de la membrane. Cette hypothèse est infirmée par la figure IV.17. En effet, le taux de rétention des phospholipides augmente nettement lorsque la vitesse tangentielle est augmentée avec les membranes de 30 et 50 kDa. La rétention des phospholipides avec la membrane de 30 kDa passe ainsi de 50% à une vitesse tangentielle de 0.04 m/s à 94% à une vitesse de 0.1 m/s. Si la taille des micelles avait diminué, le taux de rétention aurait évolué, comme lors de l'élévation de la température.



**FIGURE IV.17.** Evolution du taux de rétention des phospholipides en fonction de la vitesse tangentielle lors de la filtration d'huile de tournesol brute sur membranes PES Pall à une pression de 3.5 bars et une température de 50°C

#### IV.2.1.5. Conclusion

Les essais réalisés avec les membranes PES Pall montrent que les membranes de seuil de coupure inférieur à 10 kDa ne peuvent pas être utilisées pour la filtration d'huile. La taille des triglycérides (900 Da) associée à la viscosité élevée des huiles par comparaison à l'eau ne permet pas leur passage à travers les pores de ces membranes avec des flux raisonnables, dans les conditions opératoires d'une ultrafiltration tangentielle compatible avec le type de ces membranes (pression < 5.2 bars, température < 60°C). En présence d'impuretés contenues dans les huiles brutes, les membranes de 1 et 5 kDa de seuil de coupure sont quasiment totalement colmatées.

Par contre, la membrane de seuil de coupure de 10 kDa autorise des flux de triglycérides relativement importants (1.5 à 6.5 l/m<sup>2</sup>.h) et assure une rétention quasi-quantitative des phospholipides (> 85%) dans une large gamme de conditions opératoires (1 à 5.5 bars, 25 à 50°C, et 0.025 à 0.1 m/s). Ceci tend à confirmer que les phospholipides s'organisent dans le milieu triglycéridique de l'huile brute pour former des micelles inverses, associées aux autres impuretés et aux traces d'eau, dont la taille serait supérieure à un équivalent moléculaire de 10 kDa.

De façon assez remarquable, les valeurs de flux atteintes, dans des conditions équivalentes, avec l'huile brute sont supérieures à celles obtenues avec l'huile raffinée, dans le cas de l'ultrafiltration sur membranes PES Pall de 30 et 50 kDa, traduisant bien l'influence de la présence des micelles de phospholipides sur l'organisation structurale des triglycérides. Par ailleurs, la membrane de 30 kDa retient partiellement les phospholipides, et le taux de rétention croît avec une diminution de la température, une augmentation de la pression transmembranaire et surtout une augmentation de la vitesse tangentielle. La taille des micelles de phospholipides resterait suffisamment élevée à plus faible température pour être retenue par des pores équivalents à une taille de 30 kDa, alors que le cisaillement généré par l'écoulement turbulent, grâce à la présence des écrans espaceurs, avec des vitesses tangentielles élevées permettrait d'éviter l'accumulation de ces micelles dans la couche de polarisation et empêcherait le colmatage de la membrane. Ainsi, à une température de 50°C, et une pression transmembranaire de 3.5 bars, un taux de rétention des phospholipides de 94% est obtenu avec un flux de triglycérides purifiés de 12 l/m<sup>2</sup>.h. Ces valeurs sont nettement supérieures à celles décrites dans la littérature pour l'ultrafiltration d'huile de soja brute sur membrane PS de 100 kDa de seuil de coupure (2 à 10 l/m<sup>2</sup>.h), et d'huile de palme brute sur membrane PES de 9 kDa (1 l/m<sup>2</sup>.h).

Simultanément, ces membranes augmentent significativement la limpidité de l'huile. Par contre, comme on pouvait s'y attendre, elles ne permettent pas de diminuer l'acidité des huiles brutes.

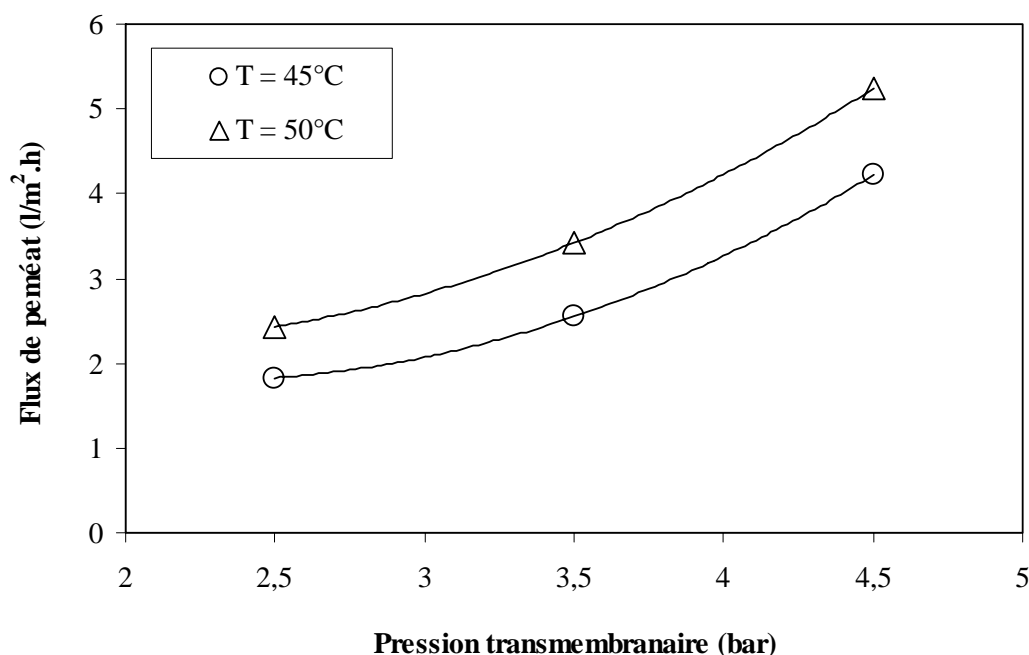
#### IV.2.2 Membrane PES Schleicher et Schuell (ULTRAN Slice)

Bien que de même nature et donnée pour un même seuil de coupure, les processus de fabrication des membranes peuvent différer d'un constructeur à l'autre. Nous avons donc réalisé des essais avec une membrane PES Schleicher et Schuell de 10 kDa de seuil de coupure dont la composition et le format sont semblables à celles de la membrane PES Pall.

##### IV.2.2.1. Influence de la pression transmembranaire

L'influence de la pression transmembranaire sur la filtration de **l'huile de tournesol raffinée** est comparable aux résultats obtenus avec la membrane PES Pall. Le flux augmente de 1.8 à 5 l/m<sup>2</sup>.h lorsque la pression augmente de 2.5 à 4.5 bars (Figure IV.18), ce qui indique l'absence de couche de polarisation. La perméabilité semble même augmenter avec la

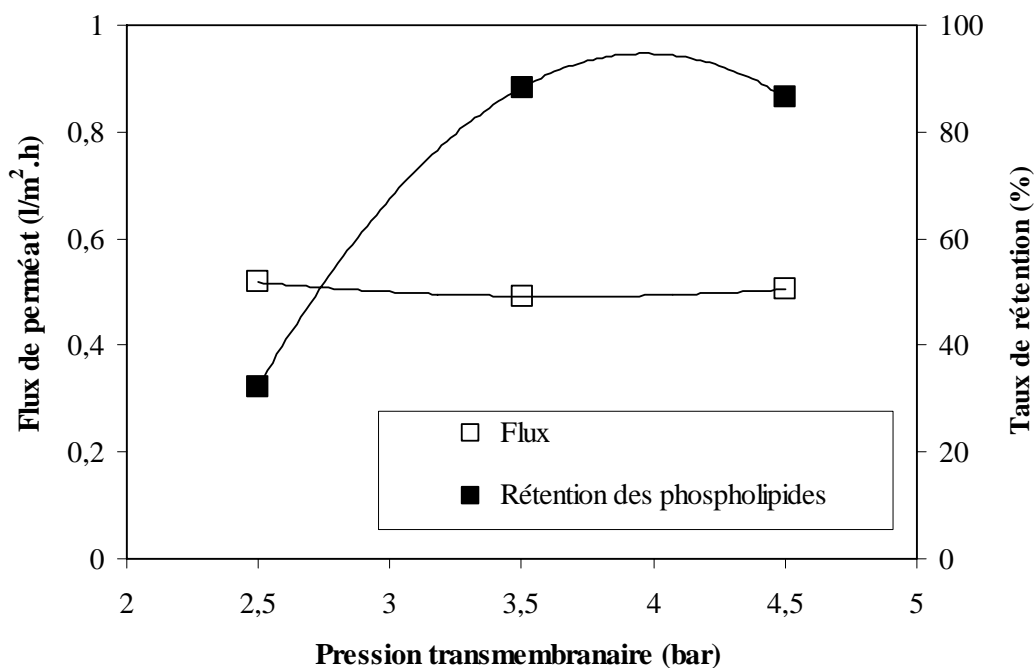
pression de 0.7 à 1.2 l/m<sup>2</sup>.h.bar, ce qui signifie que l'huile passerait dans des pores où elle ne passait pas pour une pression plus faible.



**FIGURE IV.18.** Evolution du flux de perméat avec la pression transmembranaire lors de la filtration de l'huile de tournesol raffinée sur membrane PES Schleicher et Schuell de 10 kDa à un débit d'alimentation de 31 l/h

Le flux obtenu avec **l'huile de tournesol brute** est plus faible que celui obtenu avec l'huile raffinée (Figure IV.19). Il n'y a pas de flux de perméat lorsque la pression est inférieure à 2.5 bars, et au-delà, il reste quasiment constant jusqu'à 4.5 bars. Il apparaît donc que la membrane est colmatée puisque le flux est 10 fois plus faible qu'avec l'huile raffinée.

La rétention des phospholipides augmente avec la pression, passant de 32% à 2.5 bars à 87% à 4.5 bars (Figure IV.19). Ce résultat est difficile à expliquer, car il est généralement rencontré en osmose inverse où le flux de solvant augmente avec la pression, alors que le flux de soluté augmente avec le gradient de concentration. Dans notre cas, le flux global reste constant, et l'augmentation de pression conduit à la diminution du flux de phospholipides. De façon comparable à la formation d'une précouche de solide dans les cas d'une filtration classique frontale, les micelles de phospholipides colmatraient partiellement la membrane, se traduisant par une diminution de la taille des pores, d'autant plus importante que la pression exercée sur la membrane sera élevée. La taille des pores deviendrait suffisamment faible pour interdire le passage des phospholipides, mais pas suffisamment pour empêcher le passage des



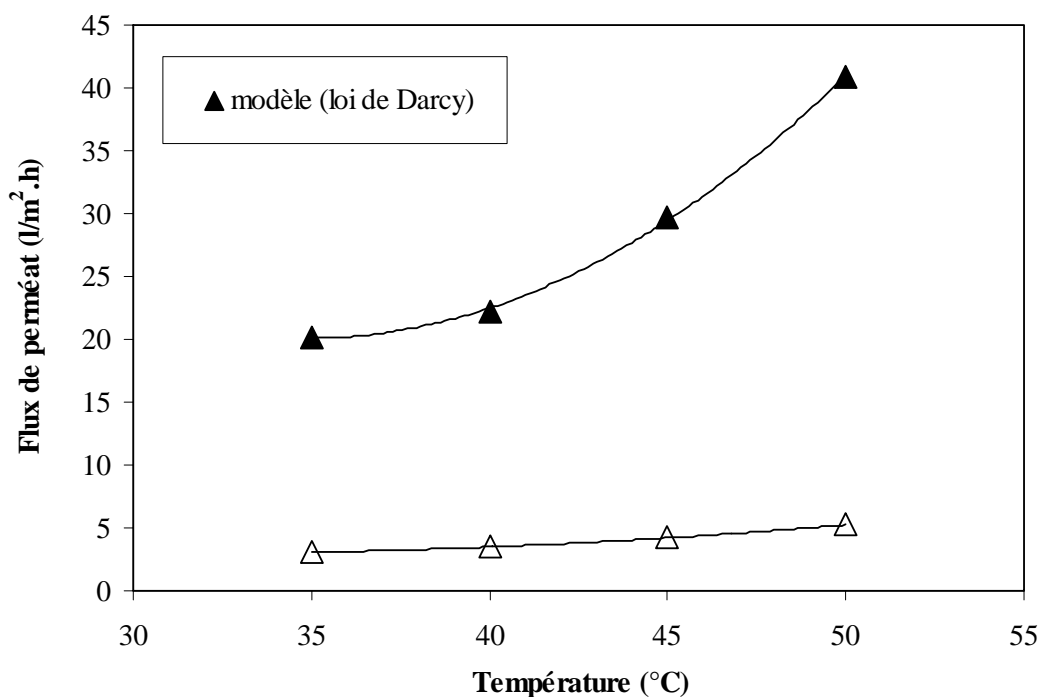
**FIGURE IV.19.** Evolution du flux de perméat et du taux de rétention des phospholipides en fonction de la pression transmembranaire lors de la filtration de l'huile de tournesol brute sur membrane PES Schleicher et Schuell de 10 kDa à une température de 35°C et un débit d'alimentation de 28 l/h

triglycérides. L'augmentation de leur flux avec une pression croissante observée dans le cas de l'huile raffinée, serait compensée par la diminution du flux liée à la diminution de la taille des pores consécutive au colmatage de la membrane par les micelles de phospholipides. Mais à la différence de la filtration frontale classique, le principe de fonctionnement de l'ultrafiltration empêche l'accumulation d'un "gâteau de solide", et le flux de perméat est maintenu dans le temps.

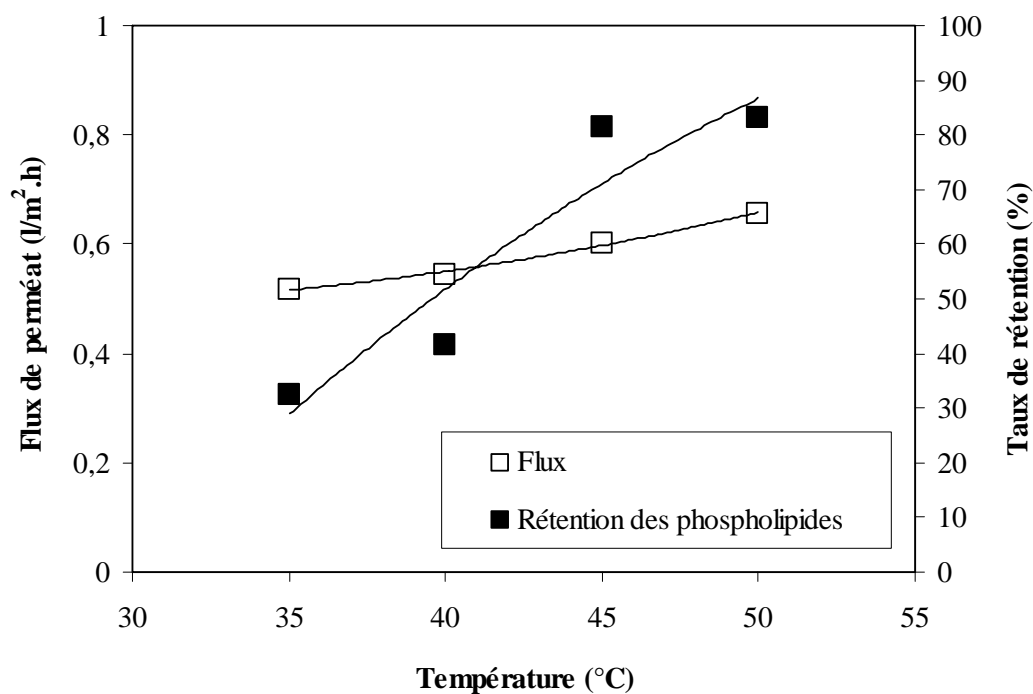
#### IV.2.2.2. Influence de la température

Les résultats obtenus avec **l'huile de tournesol raffinée** montrent que le flux augmente avec la température (Figure IV.20), passant ainsi de 3 l/m².h à 35°C à 5 l/m².h à 50 °C. Cette évolution est cependant plus faible que celle décrite par la loi de Darcy. Ce résultat confirme ceux obtenus avec les membranes PES Pall. La forte viscosité limite la perméabilité à l'huile, mais d'autres facteurs interviennent.

Lors de la filtration de **l'huile de tournesol brute**, le flux de perméat n'augmente que très légèrement (de 0.5 à 0.7 l/m².h) lorsque la température passe de 35 à 50°C alors que le taux de rétention des phospholipides passe de 32 à 83% (Figure IV.21).



**FIGURE IV.20.** Evolution du flux de perméat en fonction de la température lors de la filtration de l'huile de tournesol raffinée sur membrane PES Schleicher et Schuell de 10 kDa à une pression de 4.5 bars et un débit d'alimentation de 31 l/h

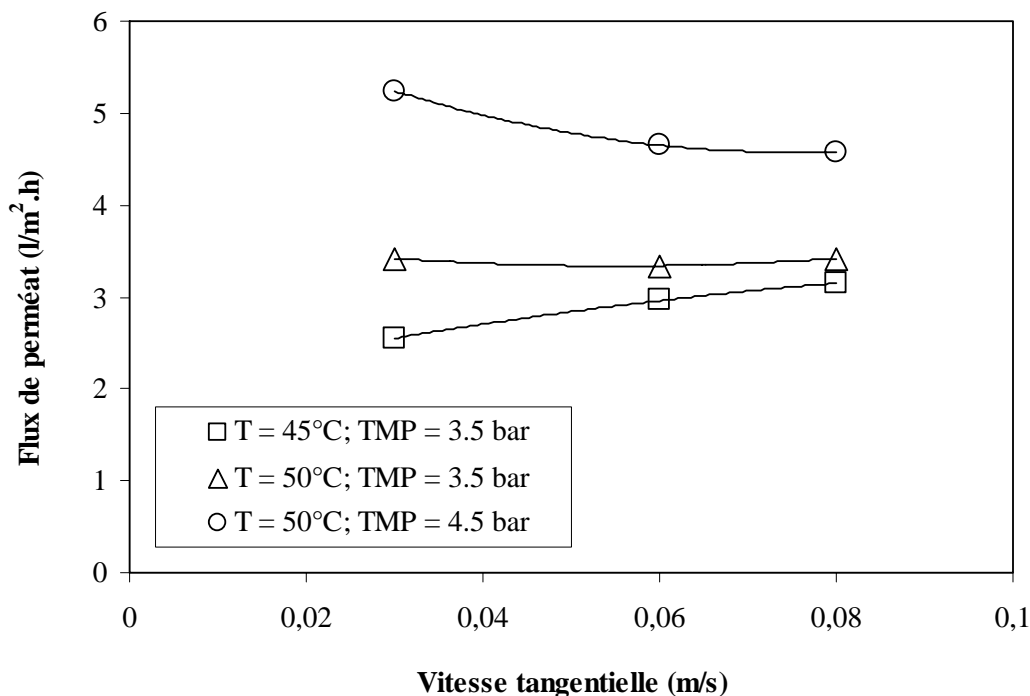


**FIGURE IV.21.** Evolution du flux de perméat et du taux de rétention des phospholipides en fonction de la température lors de la filtration de l'huile de tournesol brute sur membrane PES Schleicher et Schuell de 10 kDa à une pression de 2.5 bars et un débit d'alimentation de 28 l/h

Dans le cas des membranes PES Pall, l'augmentation de la température semble être à l'origine d'une diminution de la taille des micelles, ce qui expliquerait l'augmentation du flux de perméat et la diminution du taux de rétention des phospholipides observées pour les membranes PES Pall de 30 et 50 kDa. Avec la membrane PES Pall de 10 kDa, le flux et le taux de rétention restent constants. La membrane PES Schleicher et Schuell de 10 kDa présente un comportement intermédiaire, c'est-à-dire que la température augmente le transfert des triglycérides, alors que celui des phospholipides reste constant. Le taux de rétention augmente alors nettement. L'augmentation de la température a diminué la taille des micelles, suffisamment pour modifier la perméabilité de la couche de polarisation, mais pas assez pour augmenter le transfert des phospholipides.

#### IV.2.2.3. Influence de la vitesse tangentielle

La vitesse tangentielle a peu d'influence sur le flux de perméat lors de la filtration de **l'huile de tournesol raffinée** (Figure IV.22), ce qui confirme l'absence de couche de polarisation.



**FIGURE IV.22.** Evolution du flux de perméat en fonction de la vitesse tangentielle lors de la filtration de l'huile de tournesol raffinée sur membrane PES Schleicher et Schuell de 10 kDa



Lors de la filtration de **l'huile de tournesol brute**, l'influence de la vitesse tangentielle n'a pu être réellement quantifiée, car pour les faibles vitesses il n'y a pas de flux, et pour les plus fortes vitesses, la pression devient trop élevée en entrée du module. La tendance des résultats obtenus montre néanmoins que le flux de perméat et le taux de rétention des phospholipides restent stables.

#### IV.2.2.4. Décoloration de l'huile brute

Quelles que soient les conditions opératoires utilisées, l'ultrafiltration avec la membrane PES Schleicher et Schuell de 10 kDa n'a pas permis de mettre en évidence la décoloration de l'huile de tournesol brute (Tableau IV.19). Remarquons cependant que l'huile brute utilisée pour ces essais était déjà relativement limpide.

**TABLEAU IV.19.** Couleur des huiles filtrées après filtration de l'huile de tournesol brute avec la membrane PES Schleicher et Schuell de 10 kDa

Nature	Pression (bar)	Température (°C)	Vitesse tangentielle (m/s)	Indices		
				L	a	b
Huile brute	/	/	/	91	-1.5	76
Huile filtrée (perméat)	2.5	35	0.03	93	-1.9	72
	3.5	35	0.03	92	-2.2	71
	4.5	35	0.03	93	-2.3	69
	2.5	40	0.03	92	-2.0	72
	2.5	45	0.03	93	-2.3	72
	2.5	50	0.03	93	-1.9	73

#### IV.2.2.5. Conclusion

En conclusion, bien que de même type (PES) et de même seuil de coupure théorique (10 kDa) la membrane Schleicher et Schuell se comporte apparemment différemment de la membrane PES Pall de 10 kDa, vis à vis de l'ultrafiltration de l'huile brute. Bien que les flux de perméat soient voisins dans le cas des triglycérides purifiés (huile raffinée). Ce qui est assez conforme au fait que les perméabilités à l'eau des deux membranes sont voisines (respectivement 174 et 149 l/m<sup>2</sup>.h.bar pour la membrane Pall et la membrane Schleicher et Schuell), et que la structure chimique des membranes est la même (PES), la présence des phospholipides se traduit par un colmatage de la membrane Schleicher et Schuell, alors que les flux de perméat sont peu modifiés dans le cas de la membrane Pall.

Cette différence pourrait être liée au fait que l'huile brute utilisée pour les essais d'ultrafiltration sur la membrane Schleicher et Schuell contient moins de phospholipides (1099 mg/kg) que celle utilisée pour les essais sur membrane Pall (2288 mg/kg). Cette plus faible teneur, qui traduit aussi la valeur élevée de l'indice L (91), pourrait défavoriser la formation des micelles inverses. Rappelons que Subramanian *et al.* (2001b) indiquent des valeurs de CMC de 440 et 1020 mg/kg pour les phosphatidylcholines et les phospholipides de soja en milieu lipidique. La totalité des phospholipides ne serait pas agrégée sous forme de micelle, expliquant qu'une partie d'entre eux ne soit pas retenue par la membrane. Par ailleurs, la formation de micelles à l'intérieur des pores de la membrane, favorisée par le gradient de concentration en phospholipides dans la couche de polarisation au voisinage de la surface de la membrane pourrait alors expliquer le colmatage très rapide de la membrane, qui traduit la très forte chute des flux de perméat. L'augmentation de la température, bien que plutôt favorable à une diminution de la taille des micelles, et l'augmentation de la pression transmembranaire agiraient surtout sur la perméabilité de la membrane colmatée vis à vis des triglycérides, augmentant ainsi la concentration en phospholipides dans la couche de polarisation au voisinage de la surface de la membrane, et favorisant ainsi la formation de micelles. La rétention des phospholipides serait alors le résultat d'un différentiel de perméabilité de la membrane entre les triglycérides et les phospholipides, permettant de créer un gradient de concentration en phospholipides au voisinage de la surface de la membrane, jusqu'à atteindre localement la concentration critique de formation des micelles, de taille suffisante pour être retenues par la membrane. A l'appui de ces hypothèses, remarquons d'une part que le comportement des deux membranes de seuil de coupure de 10 kDa est très voisin pour la filtration de l'huile raffinée, et d'autre part que l'estimation expérimentale de la taille des pores de la membrane Schleicher et Schuell (Annexe 7) conduit à des valeurs moyennes de 3.18 à 4.75 nm, très proches des tailles de micelles des phosphatidylcholines de soja données par Subramanian *et al.* (2001b) (3.56 à 4.70 nm).

Remarquons cependant que ces résultats ne permettent pas de préjuger de la taille réelle des micelles de phospholipides formées dans les huiles brutes issues de l'expression en extrudeur bi-vis des graines de tournesol oléique dans la mesure où la membrane PES Pall de seuil de coupure de 30 kDa permet aussi, sous certaines conditions opératoires, d'obtenir une rétention quasi-quantitative des phospholipides. Rappelons que la taille des micelles est très sensible à la présence d'impuretés et de traces d'eau. Un même phénomène d'augmentation de la concentration en impureté et en eau dans l'huile au voisinage de la surface de la

membrane pourrait aussi expliquer une augmentation de la taille des micelles de phospholipides dans la couche de polarisation.

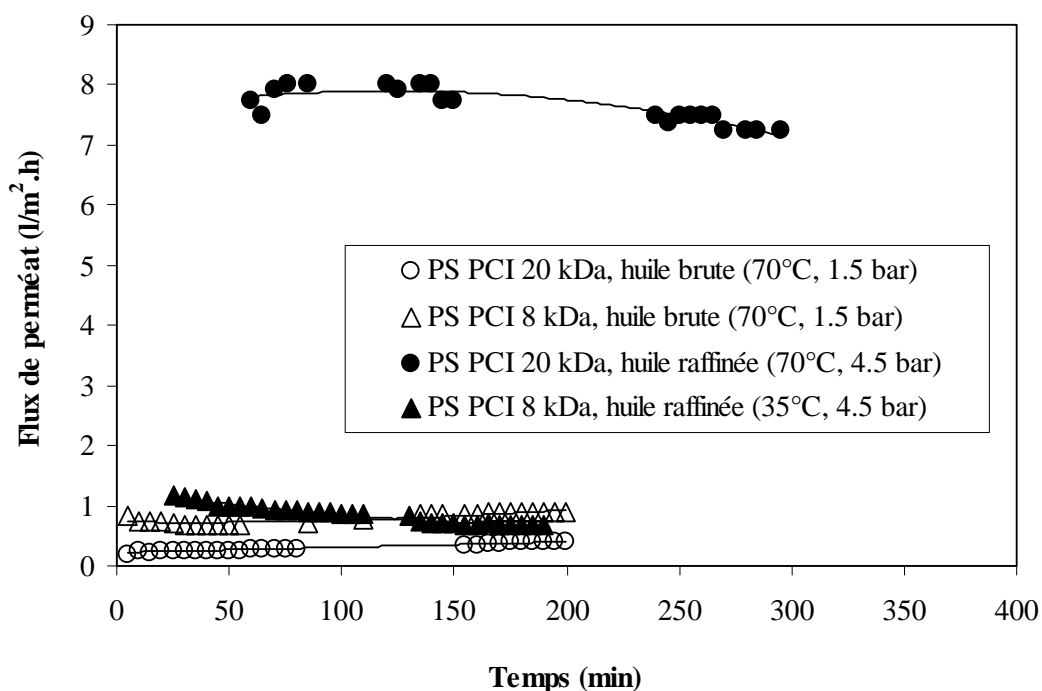
Toutefois, les résultats obtenus avec les membranes de 10 kDa de seuil de coupure soulignent l'importance de la concentration initiale en phospholipides de l'huile brute à purifier. Elle doit permettre d'atteindre le seuil critique de formation des micelles inverses au voisinage de la surface de la membrane pour éviter le colmatage des pores, défavorable au flux de perméat.

Un autre facteur pourrait aussi expliquer la différence de comportement entre les membranes Pall et Schleicher et Schuell : le mode de fabrication conduit à une structure poreuse en forme de plan-cassette avec des écrans espaceurs en polyester dans la première, alors qu'elle est en forme de plan-cassette avec des écrans espaceurs en polypropylène dans la seconde. Le gradient de concentration des phospholipides et l'épaisseur de la couche de polarisation formée pourraient dépendre de cette organisation différente des orifices des pores et de l'état de la surface de la membrane. Des mesures ont été initiées par la méthode de l'angle de goutte et de la bulle captive. Les premiers résultats montrent qu'il y a une différence entre ces membranes, aussi bien au niveau de la rugosité qu'au niveau de l'angle de contact (Annexe 8).

#### IV.2.3. Membranes PS PCI

A la différence des membranes précédemment étudiées les membranes PCI sont en polysulfone et de type tubulaire. Deux seuils de coupure de 8 kDa et 20 kDa sont testés.

Les résultats montrent que les deux membranes permettent la filtration de l'huile raffinée et de l'huile brute, avec un débit constant sur une longue période (Figure IV.23). La membrane PS PCI de 20 kDa présente une perméabilité à **l'huile de tournesol raffinée** ( $1.6 \text{ l/m}^2\text{.h.bar}$ ) nettement supérieure à la membrane PS PCI de 8 kDa ( $0.2 \text{ l/m}^2\text{.h.bar}$ ) dans les conditions testées. En revanche, lors de la filtration de **l'huile de tournesol brute**, les deux membranes ont des perméabilités très proches, celle de la membrane de 8 kDa étant très légèrement supérieure ( $0.3$  et  $0.6 \text{ l/m}^2\text{.h.bar}$ ). Ce qui pourrait indiquer comme dans le cas de la membrane PES Schleicher et Schuell que la membrane PS PCI de 20 kDa est rapidement colmatée par les micelles de taille proche de 20 kDa. Par contre, la membrane PS PCI de 8 kDa de faible perméabilité aux triglycérides semble très peu sensible à la présence des phospholipides. Ce résultat peut être comparé aux résultats obtenus avec les membranes PES Pall, pour lesquelles le colmatage de la membrane de 10 kDa et 30 kDa était différent.



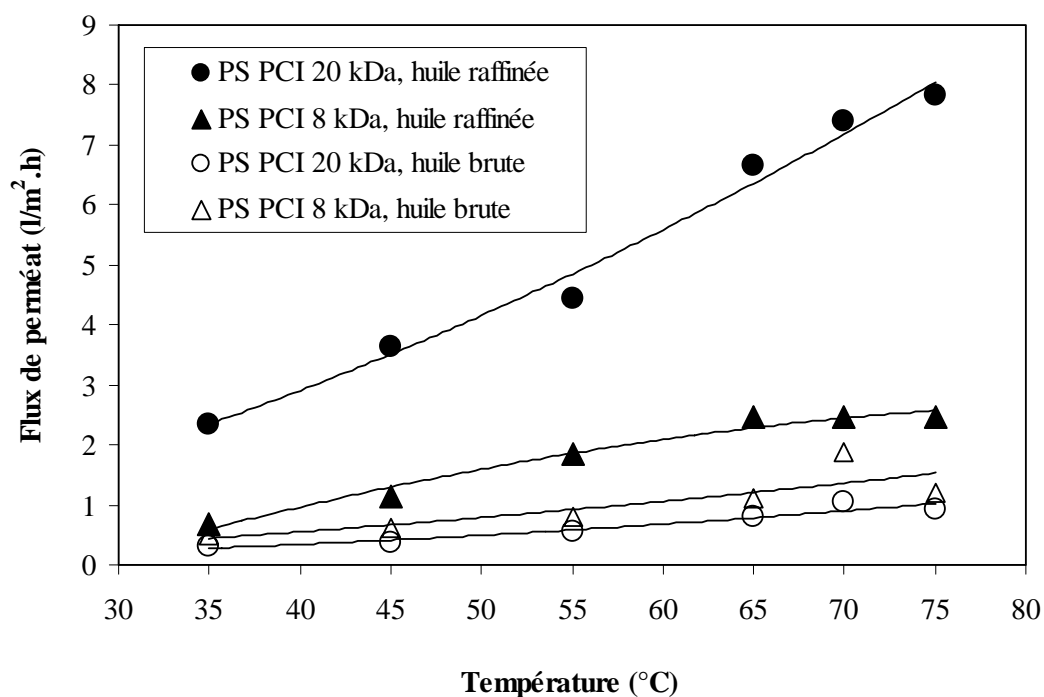
**FIGURE IV.23.** Evolution du flux de perméat avec le temps lors de la filtration de l'huile de tournesol raffinée et brute sur membranes PS PCI à un débit d'alimentation de 60 l/h

#### IV.2.3.1. Influence de la température

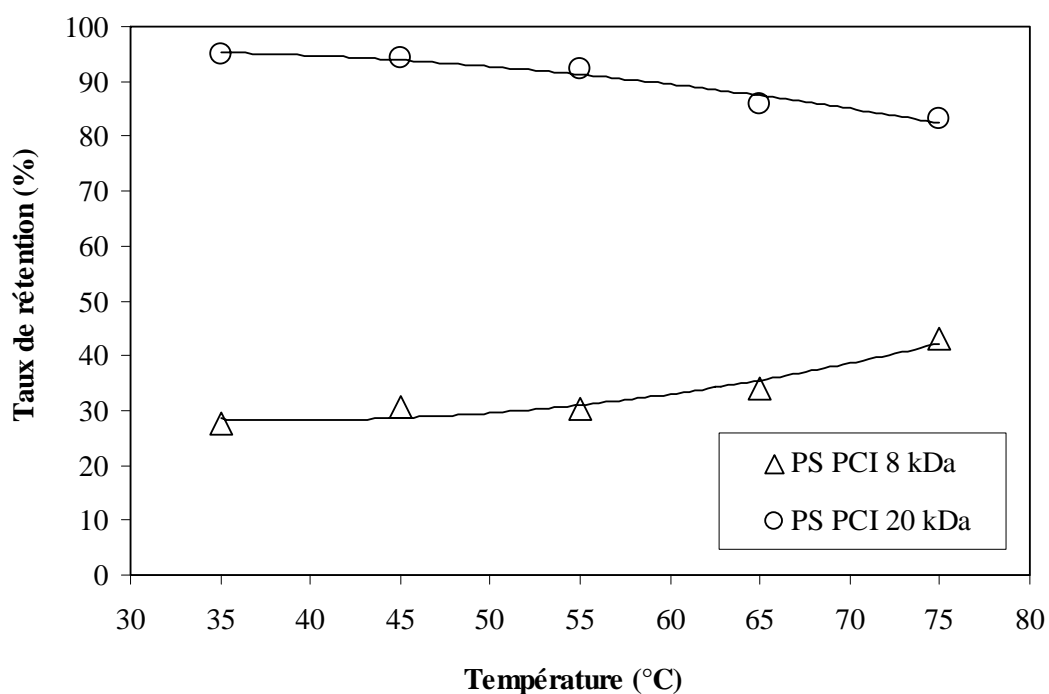
La température permet d'augmenter significativement le flux lors de la filtration de **l'huile de tournesol raffinée** avec les membranes PS PCI, de façon nettement plus importante avec la membrane de 20 kDa qu'avec la membrane de 8 kDa (Figure IV.24). Avec la membrane de 20 kDa, le flux passe de 2 l/m<sup>2</sup>.h à 35°C à 8 l/m<sup>2</sup>.h à 70°C, alors qu'avec la membrane de 8 kDa, le flux passe de 0.6 l/m<sup>2</sup>.h à 35°C à 2.5 l/m<sup>2</sup>.h à 70°C, pour une même pression de 4.5 bars.

Par contre, lors de la filtration de **l'huile de tournesol brute**, la température n'a pratiquement aucune influence sur le flux de perméat avec les deux membranes. Le flux de perméat reste inférieur à 1 l/m<sup>2</sup>.h, même aux fortes températures pour ces deux membranes.

A la différence des membranes PES Pall et Schleicher et Schuell, de seuil de coupure de 10 kDa, la rétention des phospholipides est faible pour la membrane PS PCI de 8 kDa, bien qu'elle augmente légèrement avec la température croissante (Figure IV.25). En revanche, elle est élevée pour la membrane PS PCI de 20 kDa, avec une tendance à la diminution aux plus fortes températures. Dans ces deux cas, la variation du taux de rétention des phospholipides est liée à la variation du flux de soluté car le flux global reste constant. Il apparaît néanmoins surprenant que la sélectivité de la membrane de 8 kDa reste nettement inférieure à celle de la membrane de 10 kDa. Le phénomène de colmatage de la membrane de 20 kDa par les



**FIGURE IV.24.** Evolution du flux de perméat en fonction de la température lors de la filtration de l'huile de tournesol raffinée et brute sur membranes PS PCI à une pression de 4.5 bars et un débit d'alimentation de 60 l/h



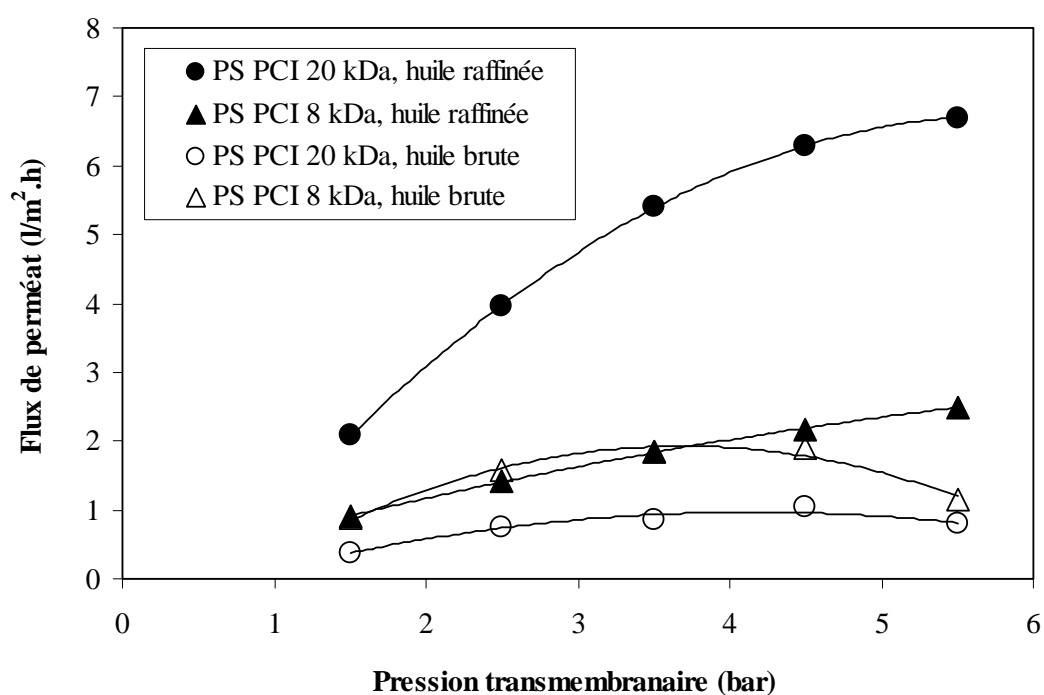
**FIGURE IV.25.** Evolution du taux de rétention des phospholipides en fonction de la température lors de la filtration de l'huile de tournesol brute sur membranes PS PCI à une pression de 4.5 bars et un débit d'alimentation de 60 l/h

micelles est très important et provoque une forte diminution du flux total de perméat. Il expliquerait le taux de rétention des phospholipides élevé de cette membrane; la diminution de la taille des micelles avec l'augmentation de la température ne modifiant pratiquement pas les résultats de filtration. Très peu sensible à faible température, le phénomène de colmatage de la membrane de 8 kDa apparaît lorsque la température augmente, mais paradoxalement la rétention des phospholipides reste relativement faible, bien que le seuil de coupure corresponde théoriquement à des tailles de pores inférieures à la taille des micelles inverses.

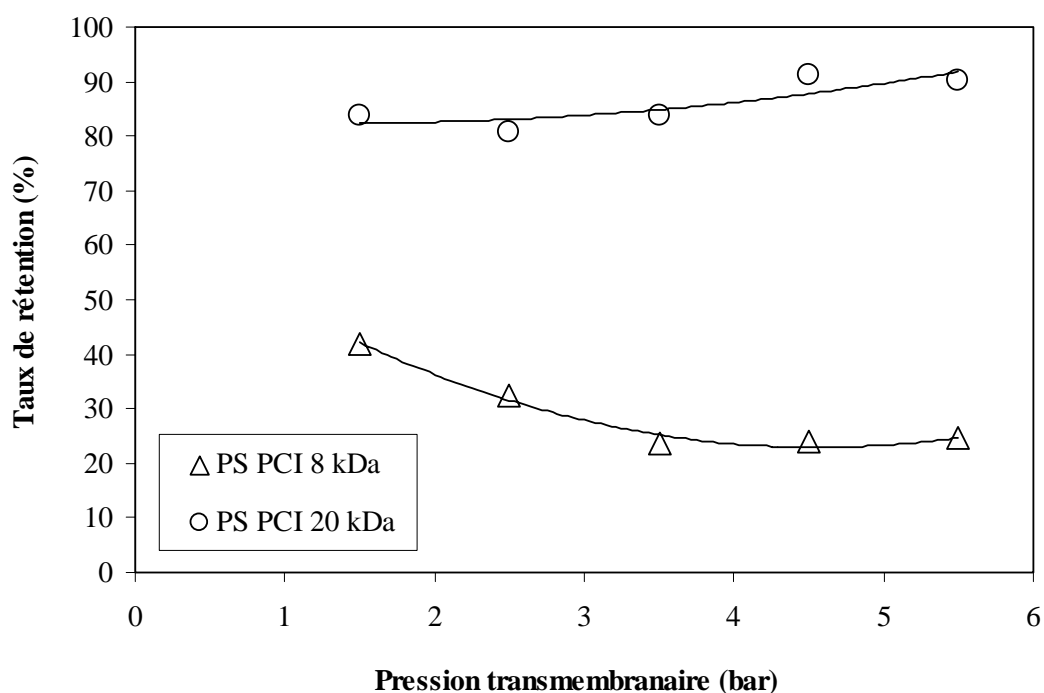
#### IV.2.3.2. Influence de la pression transmembranaire

Lors de la filtration de **l'huile de tournesol raffinée**, le flux de perméat augmente avec la pression transmembranaire pour les deux membranes (Figure IV.26). Lors de la filtration de **l'huile de tournesol brute**, le flux reste pratiquement stable avec la membrane de 20 kDa, alors que la rétention des phospholipides augmente légèrement (Figure IV.27).

Pour la membrane de 8 kDa, l'augmentation initiale du flux de perméat, avec les pressions croissantes (1.5 à 4 bars), lors de la filtration de **l'huile de tournesol brute** se traduit par une diminution du taux de rétention des phospholipides (Figure IV.27). Aux plus fortes pressions, le flux de perméat diminue et le taux de rétention se stabilise.



**FIGURE IV.26.** Evolution du flux de perméat en fonction de la pression transmembranaire lors de la filtration de l'huile de tournesol raffinée et brute sur membranes PS PCI à une température de 70°C et un débit d'alimentation de 60 l/h

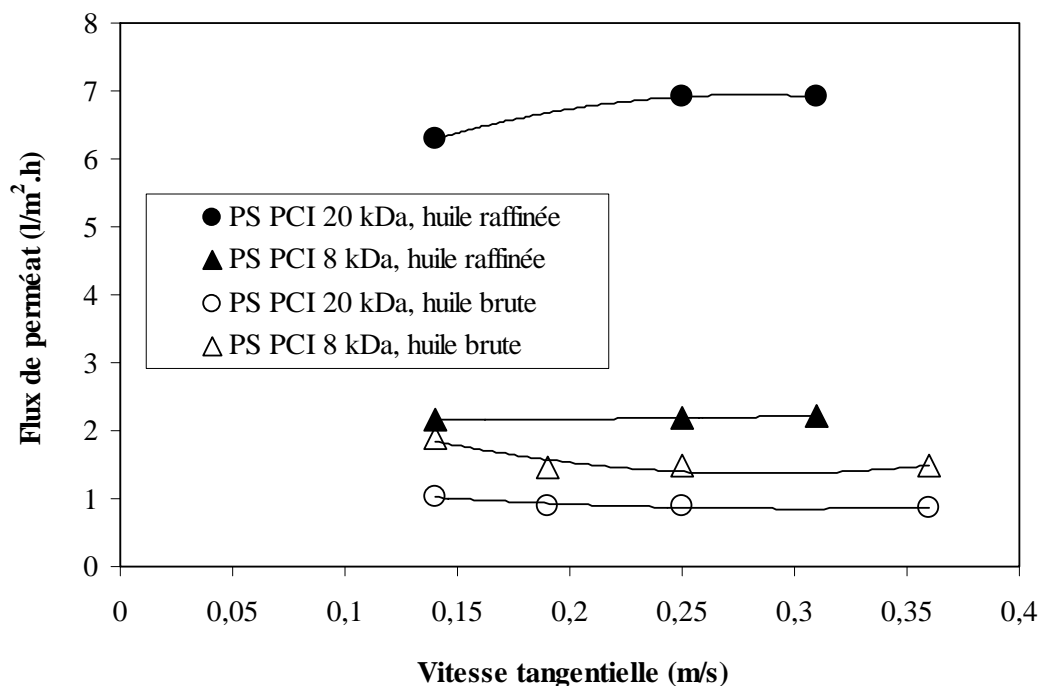


**FIGURE IV.27.** Evolution du taux de rétention des phospholipides en fonction de la pression transmembranaire lors de la filtration de l'huile de tournesol brute sur membranes PS PCI à une température de 70°C et un débit d'alimentation de 60 l/h

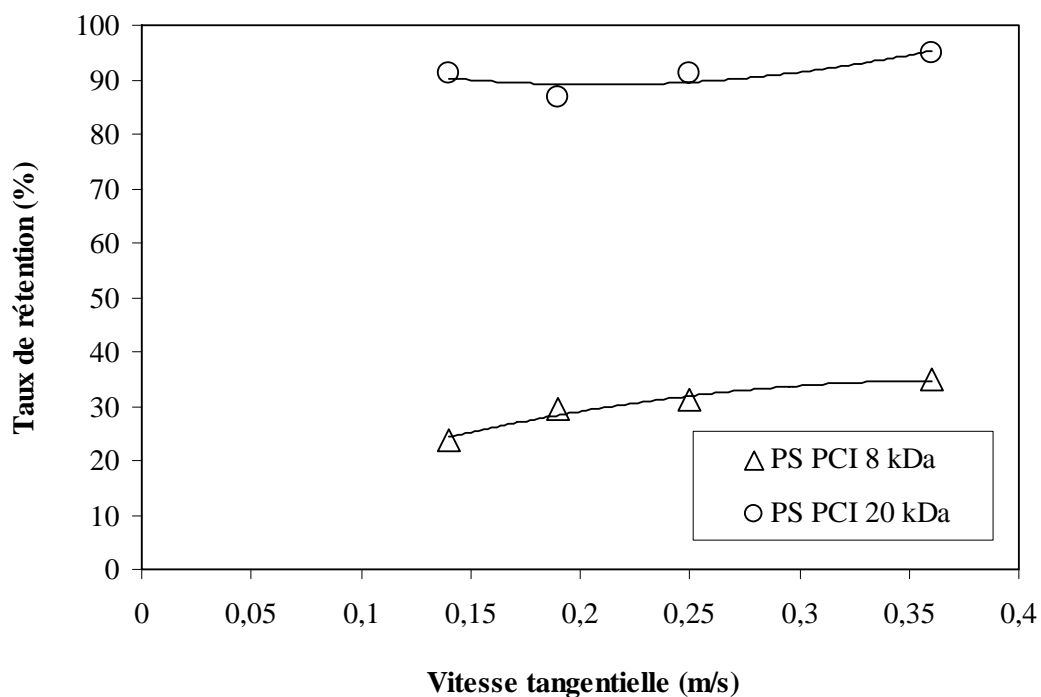
Ainsi, avec la membrane de 20 kDa, l'augmentation de pression conduirait à un colmatage plus important, ce qui augmente le taux de rétention des phospholipides et pratiquement pas le flux de perméat. Alors qu'avec la membrane de 8 kDa, la pression favorise le passage de triglycérides, mais aussi des phospholipides. Ce résultat montre bien que le transfert au travers de la membrane de 8 kDa est différent de celui de la membrane de 20 kDa.

#### IV.2.3.3. Influence de la vitesse tangentielle

Lors de la filtration de **l'huile de tournesol raffinée et brute**, la vitesse tangentielle n'a pratiquement pas d'influence sur le flux de perméat des membranes PS PCI de 8 et 20 kDa (Figure IV.28). Le flux n'est donc pas limité par la formation d'une couche de polarisation de concentration à la surface de la membrane; et la vitesse tangentielle ne modifie que peu le taux de rétention des phospholipides, aussi bien pour la membrane de 8 kDa, que pour la membrane de 20 kDa (Figure IV.29). Tout au plus, on notera une légère augmentation de la rétention des phospholipides.



**FIGURE IV.28.** Evolution du flux de perméat en fonction de la vitesse tangentielle lors de la filtration d'huile de tournesol raffinée et brute sur membranes PS PCI à une température de 70°C et une pression transmembranaire de 4.5 bars



**FIGURE IV.29.** Evolution du taux de rétention des phospholipides en fonction de la vitesse tangentielle lors de la filtration de l'huile de tournesol brute sur membranes PS PCI à une température de 70°C et une pression transmembranaire de 4.5 bars



#### IV.2.3.4. Décoloration et déacidification de l'huile brute

L'huile filtrée sur la membrane PS PCI de 20 kDa est toujours plus limpide que celle obtenue avec la membrane PS PCI de 8 kDa (Tableau IV.20), en correspondance avec la meilleure élimination des phospholipides qui nuisent à la qualité visuelle de l'huile. Par contre, comme avec les autres membranes il ne semble pas que les composés colorants soient retenus.

Comme pour les autres membranes, les acides gras libres ne sont pas retenus par les membranes PS PCI (Tableau IV.21).

**TABLEAU IV.21.** Acidité des huiles filtrées après filtration de l'huile de tournesol brute avec la membrane PS PCI de 8 kDa

Nature	Pression (bar)	Température (°C)	Vitesse tangentielle (m/s)	Indice d'acide (mg KOH/g)
Huile brute	/	/	/	2.70
Huile filtrée (perméat)	1.5	70	0.14	2.61
	2.5	70	0.14	2.68
	3.5	70	0.14	2.68
	4.5	70	0.14	2.65
	5.5	70	0.14	2.69
	4.5	45	0.14	2.60
	4.5	55	0.14	2.62
	4.5	65	0.14	2.62
	4.5	70	0.14	2.65
	4.5	75	0.14	2.62
	4.5	70	0.14	2.65
	4.5	70	0.19	2.65
	4.5	70	0.25	2.68
	4.5	70	0.36	2.63

**TABLEAU IV.20.** Couleur des huiles filtrées après filtration de l'huile de tournesol brute avec les membranes PS PCI

Nature	Pression (bar)	Température (°C)	Vitesse tangentielle (m/s)	PS PCI 8 kDa			PS PCI 20 kDa		
				L	a	b	L	a	b
Huile brute	/	/	/	72	1.4	64	71	1.5	64
Huile filtrée (perméat)	1.5	70	0.14	83	-0.4	69	89	-1.5	69
	2.5	70	0.14	83	-0.5	68	97	-1.3	75
	3.5	70	0.14	82	-0.4	68	97	-1.3	74
	4.5	70	0.14	81	0.2	68	95	-1.0	73
	5.5	70	0.14	86	0.2	71	95	-1.3	71
	4.5	35	0.14	88	-0.8	72	91	-1.6	68
	4.5	45	0.14	87	-0.6	71	96	-1.6	71
	4.5	55	0.14	87	-0.6	71	95	-1.4	71
	4.5	65	0.14	82	-0.2	68	96	-1.3	73
	4.5	70	0.14	81	0.2	68	95	-1.0	73
	4.5	75	0.14	73	0.7	61	92	-1.1	71
	4.5	70	0.14	81	0.2	68	95	-1.0	73
	4.5	70	0.19	81	0.1	67	/	/	/
	4.5	70	0.25	76	0.3	63	87	-1.4	66
	4.5	70	0.36	73	0.1	60	95	-1.4	71

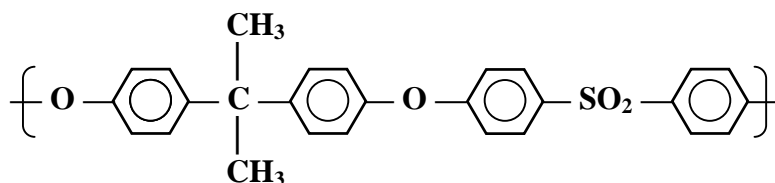
#### IV.2.3.5. Conclusion

En conclusion, la membrane PS PCI de seuil de coupure de 20 kDa se comporte de façon assez comparable à la membrane PES Schleicher et Schuell de seuil de coupure de 10 kDa. La formation des micelles inverses de phospholipides serait responsable d'un fort colmatage de la membrane, se traduisant par une forte diminution du flux par comparaison avec la filtration des triglycérides purifiés (huile raffinée), mais aussi du fait de la diminution de la taille des pores, par une forte rétention des phospholipides. Les meilleurs taux de rétention (95%) obtenus à 70°C, 4.5 bars et 0.36 m/s pour la membrane PS PCI de 20 kDa sont d'ailleurs équivalents à ceux obtenus avec la membrane PES Schleicher et Schuell de 10 kDa (88%) dans des conditions opératoires voisines (35°C, 3.5 bars, 0.03 m/s), bien que les deux formes des membranes soient différentes (cassettes et tubulaires), et avec des flux de perméat voisins (respectivement 1 et 0.5 l/m<sup>2</sup>.h). Ces performances restent cependant plus faibles que celles obtenues avec la membrane PES Pall de seuil de coupure de 10 kDa (89% de rétention des phospholipides et 6.5 l/m<sup>2</sup>.h de flux de perméat dans des conditions opératoires comparables (50°C, 3.5 bars, 0.05 m/s)) pour lequel le phénomène de colmatage est très réduit (flux de perméat très voisins pour l'huile raffinée et l'huile brute).

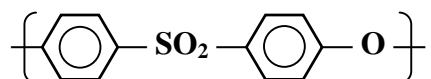
Mais le comportement de la membrane PS PCI de 8 kDa s'avère très différent de celui que l'on pouvait attendre au regard de la seule valeur du seuil de coupure :

- les flux de perméat sont très faibles avec l'huile raffinée, équivalents à ceux obtenus avec la membrane PES Pall de 5 kDa de seuil de coupure, et 3 - 4 fois plus faible que ceux obtenus avec la membrane PES Pall de 10 kDa.
- en présence des phospholipides contenus dans l'huile brute, le colmatage est relativement faible, mais le taux de rétention reste inférieur à 50% quelles que soient les conditions opératoires.

Sans préjuger de l'influence de la différence de forme des membranes, cassette et tubulaire, cette différence de comportement des membranes PCI doit être reliée à leur différence de structure chimique. En effet, les membranes PCI sont en polysulfone,

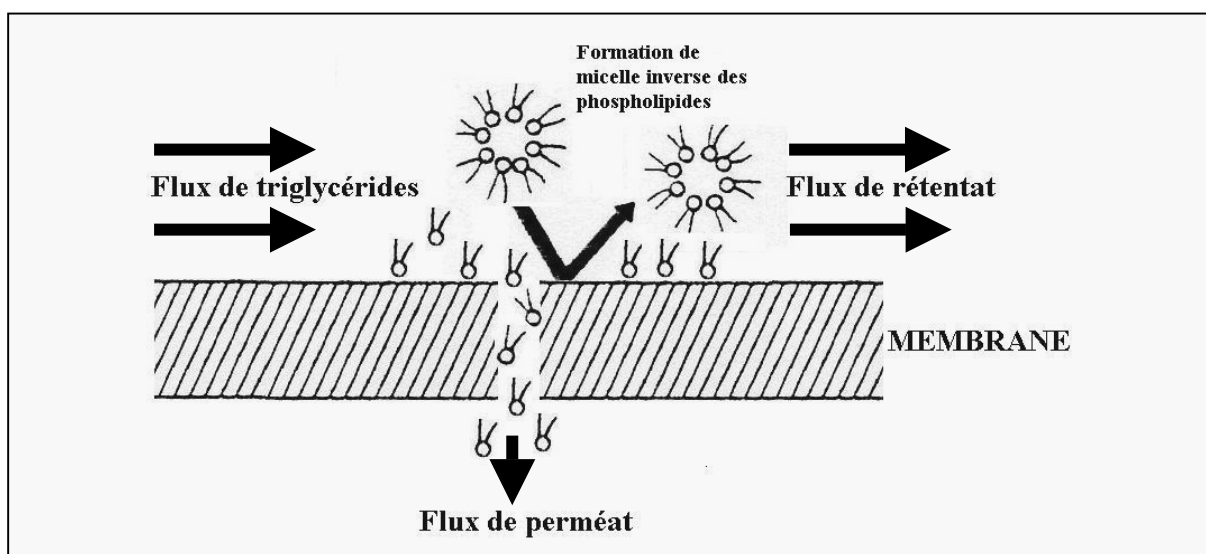


alors que les membranes Pall et Schleicher et Schuell sont en poly(éther)sulfone,



Cette différence de structure chimique se traduit par un caractère plus hydrophobe des membranes PS PCI, directement observable par leur perméabilité à l'eau, de 36 et 24 l/m<sup>2</sup>.h.bar pour les membranes de 8 et 20 kDa, nettement plus faible que celle des membranes PES Pall et Schleicher et Schuell, de 174 et 149 l/m<sup>2</sup>.h.bar pour un seuil de coupure intermédiaire de 10 kDa. Ce caractère plus hydrophobe des membranes en PS pourrait être l'origine d'une moindre rétention des phospholipides, entraînés dans le flux des triglycérides. La formation d'un gradient de concentration à la surface des membranes serait défavorisée, et la coalescence des phospholipides sous forme de micelles serait moins importante. De façon schématique, la rétention des phospholipides résulterait :

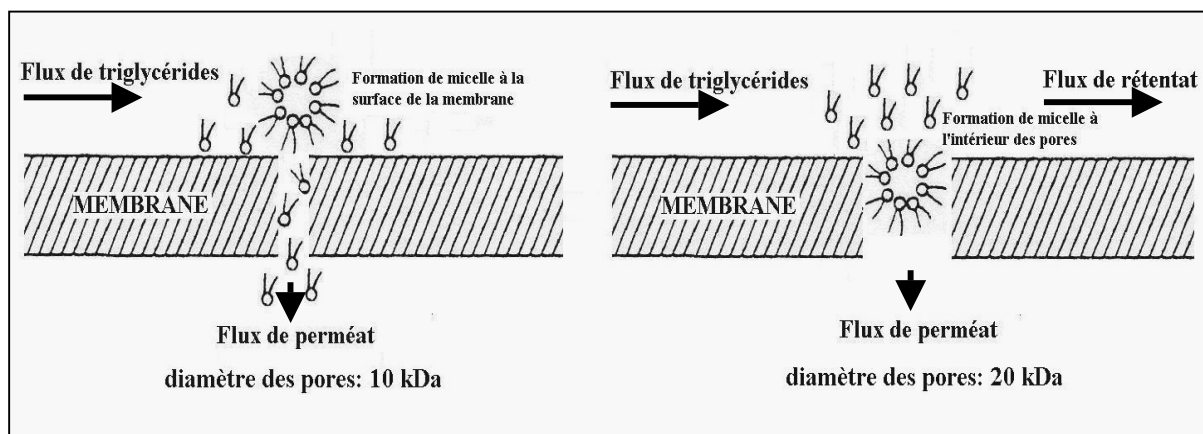
- 1) de l'existence des micelles inverses de phospholipides formées dans l'huile brute, du fait d'une concentration supérieure à la concentration micellaire critique dans le milieu triglycéridique, et dont la taille, fonction de la présence d'impuretés hydrophiles ou de traces d'eau, serait supérieure à la taille des pores d'une membrane de seuil de coupure de 10 kDa. Ce qui explique la rétention des phospholipides observée avec toutes les membranes de 8 à 10 kDa de seuil de coupure, même si celle-ci n'est pas totale, car tous les phospholipides ne seraient pas agrégés en micelles.
- 2) de la formation d'une couche de phospholipides à la surface des membranes, moins hydrophobes comme les membranes PES, contribuant à la rétention de ces derniers et à la formation d'un gradient de concentration propice à leur coalescence en micelles :



Lorsque la taille des pores est suffisamment petite pour défavoriser la formation des micelles à l'intérieur de ces pores, et leur pénétration dans les pores, les micelles formées au voisinage de la surface des membranes, mais suffisamment éloignées de l'entrée des pores, seraient entraînées avec le flux de rétentat, évitant ainsi le colmatage, comme observé avec la membrane PES Pall de 10 kDa. Par contre, lorsque la concentration en phospholipides dans l'huile est faible, la formation des micelles serait favorisée au voisinage immédiat des membranes, plus proche des orifices des pores et le colmatage des pores par les micelles ne pourrait être évité, comme observé avec la membrane PES Schleicher et Schuell de 10 kDa.

Lorsque la taille des pores est plus élevée, comme dans le cas de la membrane PES Pall de 30 kDa, les micelles formées au voisinage de la surface des membranes, de plus petite taille si la concentration en impuretés reste faible, sont susceptibles d'être entraînées avec le flux de perméat. Mais l'adsorption de phospholipides à la surface des membranes et à l'intérieur des pores rendrait plus hydrophobe cette surface et favoriserait surtout le transfert des triglycérides. Ce qui expliquerait que les flux de perméat restent élevés, plus importants que ceux obtenus lors de la filtration d'huile pure. A forte vitesse de cisaillement, l'entraînement des micelles dans le flux de rétentat est favorisé, alors que le flux de triglycérides à travers les pores reste élevé.

Dans le cas des membranes PS PCI, plus hydrophobes, l'adsorption de phospholipides à la surface des membranes sera moins favorisée, et ceux qui ne sont pas déjà agrégés sous forme de micelle seront entraînés avec le flux de triglycérides. Remarquons néanmoins que les interactions entre la surface hydrophobe de la membrane et les chaînes grasses des phospholipides pourraient être aussi responsables de l'existence d'un gradient de concentration en phospholipides, susceptible de conduire à la formation de micelles colmatant l'orifice des pores dès lorsque ceux-ci seront de taille suffisante pour permettre leur entraînement :



Ainsi, l'adsorption des phospholipides à la surface de la membrane et de ses pores minimiserait son caractère hydrophobe, défavorisant ainsi le flux des triglycérides. Et lorsque la taille des pores est suffisamment élevée pour permettre la formation des micelles dans et au voisinage des pores, de taille importante du fait de la présence d'impuretés et de traces d'eau, la rétention des phospholipides sera assurée.

Remarquons enfin que l'influence de la vitesse tangentielle et du cisaillement qu'elle génère apparaît cohérente avec les mécanismes proposés pour la rétention des phospholipides. Lorsque celui-ci repose sur le colmatage par formation de micelles à l'intérieur ou à la surface des pores, les variations de la vitesse tangentielle n'ont que peu d'effet sur le flux de perméat et le taux de rétention des phospholipides. Par contre, lorsque le mécanisme repose sur la formation de micelles à l'extérieur des pores, dans une couche de polarisation à la surface des membranes, les turbulences provoquées par une augmentation de la vitesse tangentielle entraînent les micelles formées évitant le colmatage, ce qui maintient un flux de triglycérides au perméat élevé, tout en assurant la rétention des phospholipides.

#### **IV.2.4. Membranes céramiques TAMI (CéRAM *INSIDE*)**

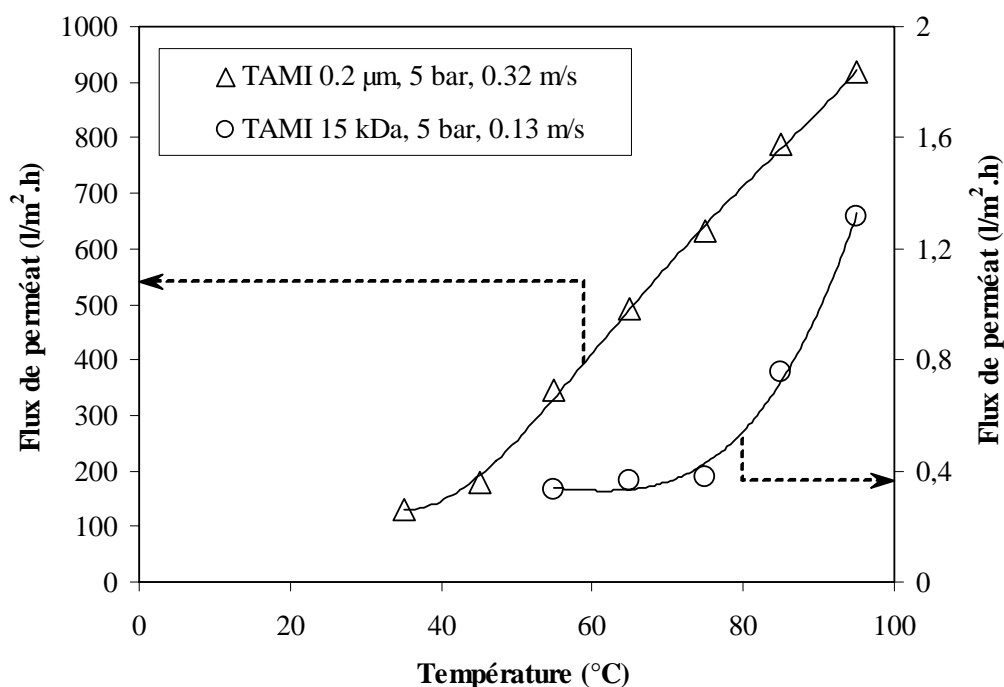
Deux membranes céramiques TAMI, de seuil de coupure de 0.2  $\mu\text{m}$  et de 15 kDa, ont été testées pour la filtration **d'huile de tournesol raffinée et brute**.

##### IV.2.4.1. Influence de la température

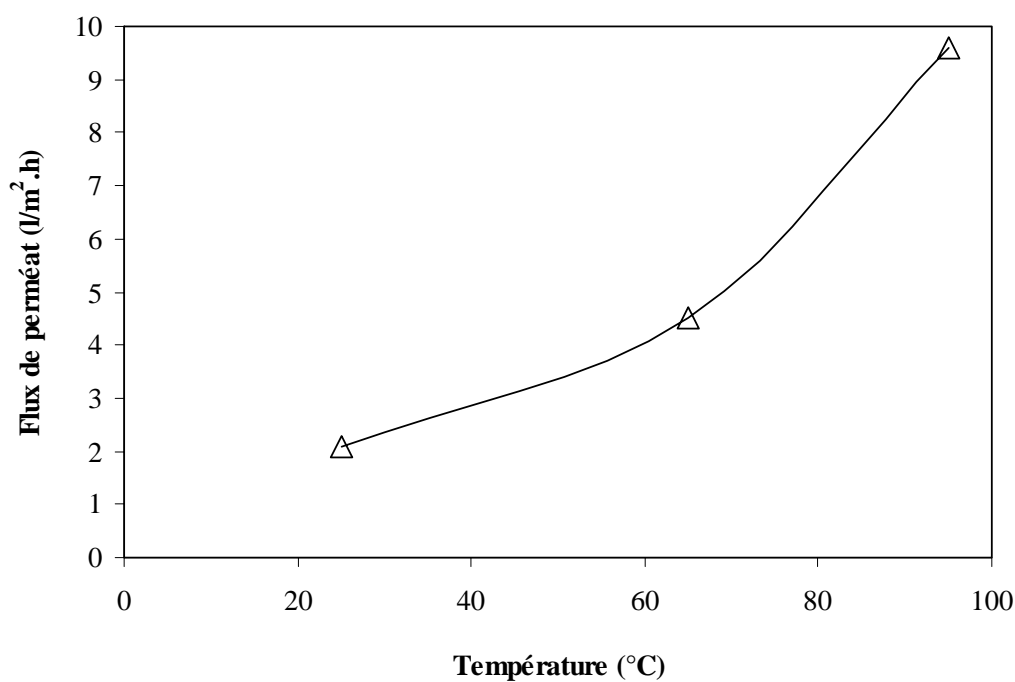
Lors de la filtration **d'huile de tournesol raffinée**, la membrane TAMI de 0.2  $\mu\text{m}$  présente un flux de perméat beaucoup plus élevé que celui de la membrane TAMI de 15 kDa (Figure IV.30). Ce résultat est logique si on considère que l'écoulement est de nature uniquement convective dans la membrane de 0.2  $\mu\text{m}$  compte tenu de la taille très importante des pores. Cette hypothèse semble confirmée par la nette augmentation du flux lorsque la température passe de 40 à 90°C. Un résultat différent apparaît avec la membrane de 15 kDa. En effet, le flux reste stable et n'augmente nettement que si la température dépasse 70°C. Ce résultat ne peut s'expliquer que par l'existence d'interactions entre les triglycérides et la membrane, qui diminuent avec la température. Lorsque ces interactions deviennent suffisamment faibles, l'huile traverse la membrane.

Dans cette gamme de température, il n'a pas été possible d'obtenir de flux de perméat lors de la filtration de **l'huile de tournesol brute** avec la membrane de 15 kDa. Avec la membrane de 0.2  $\mu\text{m}$ , le flux est beaucoup plus faible, qu'avec l'huile de tournesol raffinée

(Figure IV.31). Ce flux augmente avec la température, passant de 2 à 9.6 l/m<sup>2</sup>.h, mais reste faible, ce qui indique un très fort colmatage de la membrane.



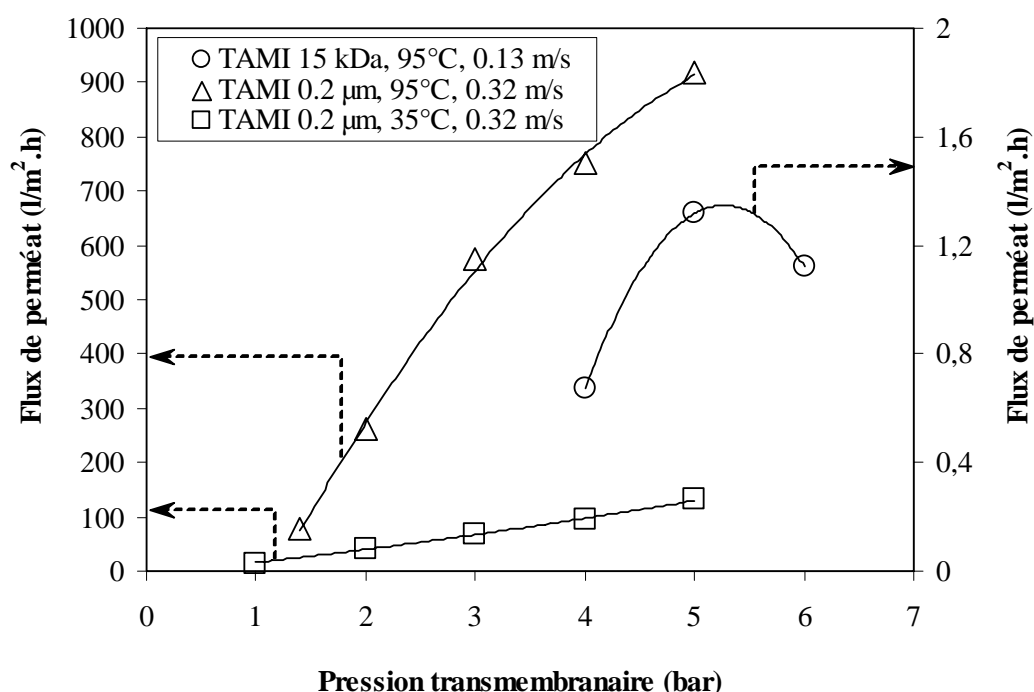
**FIGURE IV.30.** Evolution du flux de perméat en fonction de la température lors de la filtration de l'huile de tournesol raffinée sur membranes TAMI



**FIGURE IV.31.** Evolution du flux de perméat en fonction de la température lors de la filtration de l'huile de tournesol brute sur membrane TAMI de 0.2 µm à une pression de 2 bars et une vitesse tangentielle de 0.16 m/s

## IV.2.4.2. Influence de la pression transmembranaire

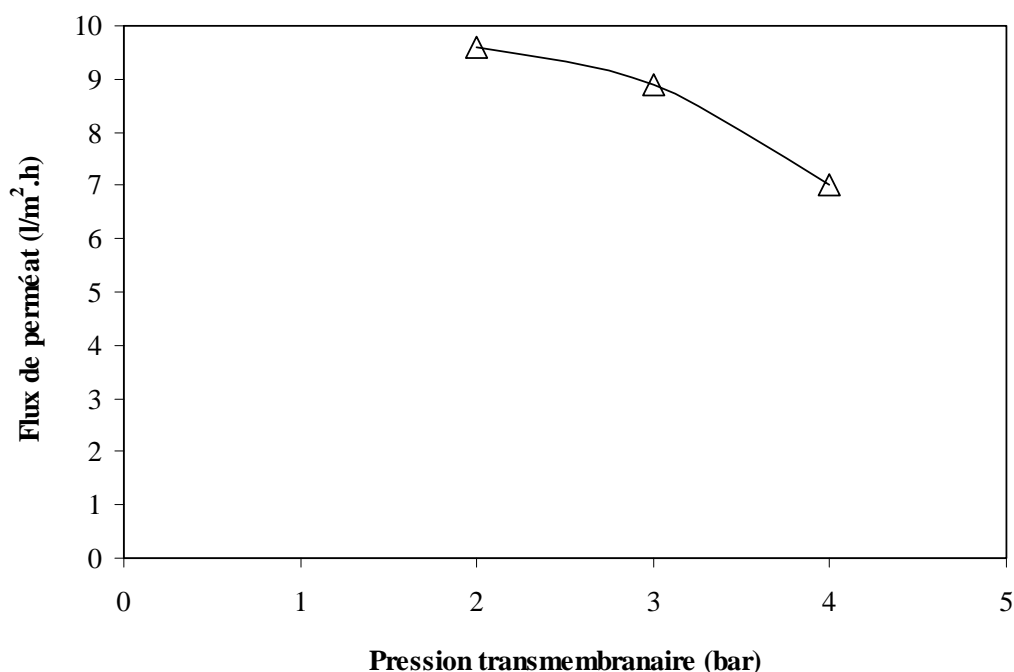
Pour la filtration de **l'huile de tournesol raffinée**, l'influence de la pression transmembranaire sur la perméabilité à l'huile de la membrane TAMI de  $0.2\ \mu\text{m}$  fait apparaître des résultats comparables à ceux obtenus lors de la filtration de solutions aqueuses (Figure IV.32). Le flux augmente avec la pression de manière quasi-linéaire, ne faisant pas apparaître de couche de polarisation. Avec la membrane TAMI de seuil de coupure de 15 kDa, l'huile ne commence à traverser la membrane qu'à partir de 4 bars à  $95^\circ\text{C}$ . Ce résultat indique qu'il faut une force suffisante pour faire pénétrer l'huile dans les pores. Une tension interfaciale élevée entre l'huile et la membrane peut être la cause de ce phénomène.



**FIGURE IV.32.** Evolution du flux de perméat en fonction de la pression transmembranaire lors de la filtration de l'huile de tournesol raffinée sur membranes TAMI

Dans le cas de la filtration de **l'huile de tournesol brute** avec la membrane de  $0.2\ \mu\text{m}$ , le flux de perméat diminue légèrement lorsque la pression augmente (Figure IV.33). Le flux passe ainsi de  $9.6\ \text{l/m}^2.\text{h}$  sous 2 bars à  $7\ \text{l/m}^2.\text{h}$  sous 4 bars. L'augmentation de la pression semble favoriser le colmatage de la membrane, ce qui diminue le flux de perméat.





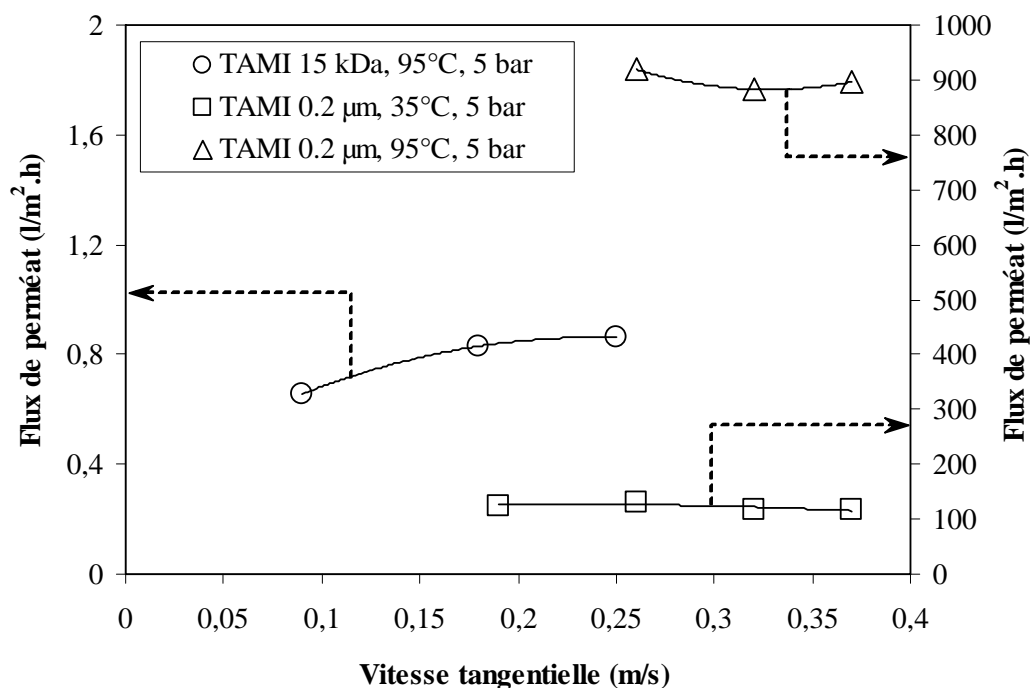
**FIGURE IV.33.** Evolution du flux de perméat en fonction de la pression transmembranaire lors de la filtration de l'huile de tournesol brute sur membrane TAMI de 0.2  $\mu\text{m}$  à une température de 95°C et une vitesse tangentielle de 0.16 m/s

#### IV.2.4.3. Influence de la vitesse tangentielle

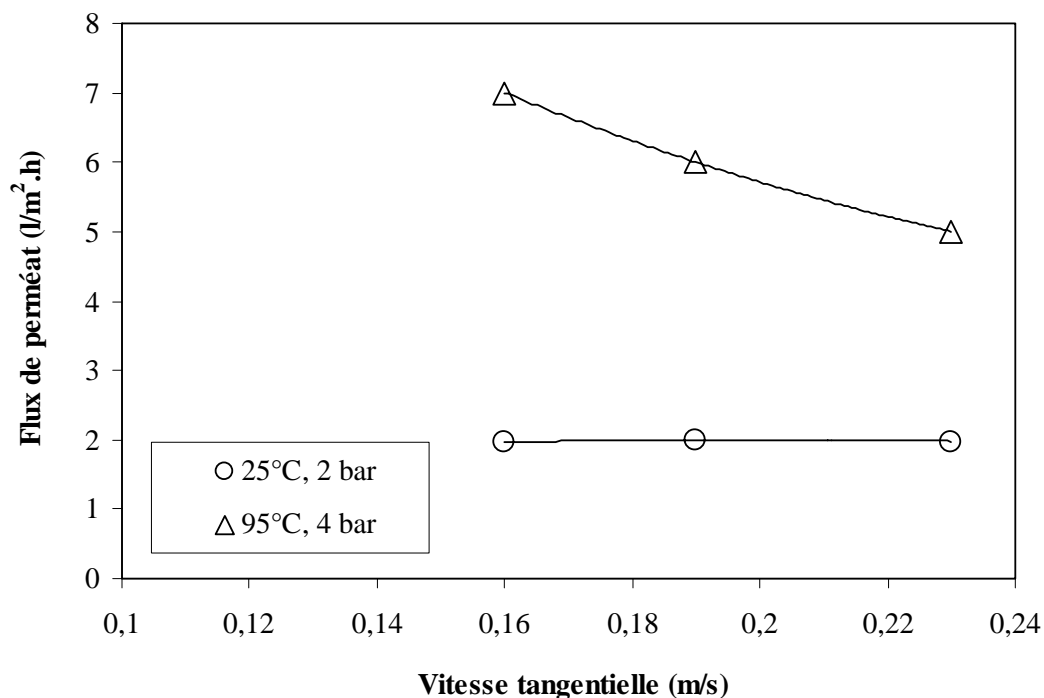
La vitesse tangentielle n'a aucune influence sur le flux de perméat de la membrane TAMI de 0.2  $\mu\text{m}$  pour **l'huile de tournesol raffinée**. Avec la membrane de 15 kDa, le flux augmente légèrement, ce qui indiquerait qu'il se forme une couche de polarisation de concentration à la surface de la membrane (Figure IV.34). Les triglycérides ne constituent pas une phase solvant comme l'eau, ce qui indique qu'il y a de fortes interactions avec ce matériau.

Lors de la filtration **d'huile de tournesol brute**, le flux de perméat de la membrane de 0.2  $\mu\text{m}$  reste stable, voire même diminue avec la vitesse tangentielle dans le cas de la température de 95°C (Figure IV.35). Ces résultats montrent que les performances ne sont pas limitées par une couche de polarisation, et que cette membrane est principalement colmatée.

Pour l'ensemble des essais de filtration de l'huile brute sur la membrane TAMI de 0.2  $\mu\text{m}$ , le taux de rétention des phospholipides est compris entre 15 et 50%, selon les conditions opératoires (Tableau IV.22). Lorsque la température augmente, le taux de rétention diminue, alors que le flux augmente. La diminution de la taille des micelles serait à l'origine de cette évolution. L'augmentation de la pression conduit à une augmentation du taux de rétention en favorisant le colmatage.



**FIGURE IV.34.** Evolution du flux de perméat en fonction de la vitesse tangentielle lors de la filtration de l'huile de tournesol raffinée sur membranes TAMI



**FIGURE IV.35.** Evolution du flux de perméat en fonction de la vitesse tangentielle lors de la filtration de l'huile de tournesol brute sur membrane TAMI de 0.2 µm

**TABLEAU IV.22.** Sélectivité de la membrane TAMI de 0.2  $\mu\text{m}$  pour la rétention des phospholipides, des acides gras libres et la décoloration de l'huile de tournesol brute

Nature	Pression (bar)	Température (°C)	Vitesse tangentielle (m/s)	Taux de rétention des phospholipides (%)	Indice d'acide (mg KOH/g)	Indices		
						L	a	b
Huile brute	/	/	/	/	2.39	78	-0.6	57
Huile filtrée (perméat)	1	25	0.16	50.7	2.36	93	-2.8	63
	2	25	0.16	44.0	2.38	94	-3.0	63
	2	25	0.19	46.9	2.35	94	-3.1	63
	2	25	0.23	47.5	2.33	93	-3.2	64
	2	65	0.16	16.9	2.36	93	-3.2	64
	2	95	0.16	15.6	2.36	93	-3.4	61
	3	95	0.16	19.1	2.33	94	-3.9	56
	4	95	0.16	27.0	2.36	94	-4.6	51
	4	95	0.19	27.5	2.39	95	-5.1	45
	4	95	0.23	25.3	2.38	95	-5.2	31

Bien que la rétention des phospholipides ne soit pas quantitative, la membrane TAMI de 0.2  $\mu\text{m}$  permet d'améliorer très nettement la limpidité de l'huile traitée. L'indice L après filtration de l'huile de tournesol brute est compris entre 92 et 95, proche de la limpidité d'une huile raffinée (L : 99). En revanche, comme les autres membranes elle est sans effet sur la rétention des acides gras libres.

#### IV.2.4.4. Conclusion

Les essais réalisés avec la membrane TAMI de seuil de coupure de 0.2  $\mu\text{m}$  ont permis de montrer que l'huile de tournesol raffinée pouvait se comporter comme de l'eau. La filtration est régie par un régime d'écoulement convectif à travers cette membrane dont les pores sont de grande taille. Ainsi, lorsque le seuil de coupure est suffisamment grand, la perméabilité à l'huile peut être très élevée (184  $\text{l/m}^2\cdot\text{h}\cdot\text{bar}$  à 95°C). En revanche, lorsque le seuil de coupure est plus petit, les interactions entre l'huile et la membrane céramique deviennent très importantes. Il semble ainsi que la tension interfaciale à la surface du pore devienne de valeur comparable à la force motrice, que constitue le gradient de pression transmembranaire. Ce résultat semble imputable à la structure chimique de cette membrane ( $\text{ZrO}_2\text{-TiO}_2$ ).

La membrane TAMI de 15 kDa ne permet pas la filtration d'huile de tournesol brute. Par contre, la membrane TAMI de 0.2  $\mu\text{m}$  conduit à l'obtention d'un flux de perméat qui peut atteindre près de 10  $\text{l/m}^2\cdot\text{h}$  à 95°C, 2 bars et 0.16 m/s, mais reste beaucoup plus faible que celui obtenu avec l'huile raffinée. Ce phénomène est lié au colmatage qui donne néanmoins une sélectivité à la membrane, avec des taux de rétention en phospholipides compris entre 15 et 50 % selon les conditions de fonctionnement. Bien que cette rétention ne soit pas totale, la limpidité de l'huile est toujours nettement améliorée. Ces résultats, qui peuvent paraître surprenant compte tenu de la taille des pores de la membrane (0.2  $\mu\text{m}$ ) très supérieure à la taille des micelles de phospholipides (quelques nm) ne peuvent s'expliquer que par la très forte interaction entre le matériau céramique et les impuretés contenues dans les huiles brutes, responsables du colmatage des pores.

#### **IV.2.5. Membrane céramique ORELIS (KERASEP)**

Les essais de filtration des huiles raffinées ont été réalisés avec la membrane céramique ORELIS de seuil de coupure de 50 kDa, à des températures comprises entre 40 et 90°C et des débits de recirculation élevés. Malheureusement, dans ces conditions, une émulsion s'est

formée dans la boucle de recirculation et il n'a pas été possible d'obtenir de flux de perméat. Des essais sans boucle de recirculation n'ont pas non plus permis d'obtenir de flux de perméat.

### IV.3. CONCLUSION

L'ensemble des résultats obtenus pour la filtration d'huiles brutes issues de l'expression en extrudeur bi-vis des graines de tournesol oléique met en évidence plusieurs points qui permettront de définir une membrane "idéale" et des conditions opératoires favorables à la séparation des phospholipides et la clarification de ces huiles :

- Un seuil de coupure de 10 kDa apparaît suffisant pour assurer la rétention des phospholipides, dès lors que leur concentration dans le milieu triglycéridique est suffisante pour atteindre la concentration micellaire critique permettant la formation de micelles inverses. La taille de ces micelles est estimée à au moins 3 à 5 nm, mais peut être plus importante du fait de leur gonflement par des impuretés hydrophiles ou des traces d'eau. Ainsi une rétention très efficace des phospholipides peut être obtenue avec des membranes de seuil de coupure plus élevé, comme la membrane PES Pall de 30 kDa de seuil de coupure, sans pour autant que la membrane soit partiellement colmatée.
- Un caractère hydrophobe plus marqué de la membrane, comme c'est le cas pour les membranes en polysulfone, n'est pas favorable. Les interactions hydrophobes entre la surface des pores et les phospholipides pourraient favoriser la formation des micelles à l'intérieur des pores conduisant à leur colmatage, et fortement limiter le flux de triglycérides au perméat, même si la rétention des phospholipides est efficace. A l'inverse, avec une membrane moins hydrophobe, comme c'est le cas pour les membranes en poly(éther)sulfone, les interactions hydrophiles entre la surface des membranes et les phospholipides favoriseraient la formation des micelles dans une couche de polarisation, externe aux pores, et la perméabilité de la membrane vis à vis des triglycérides.
- Lorsque le matériau de la membrane présente de fortes tensions interfaciales avec l'huile, le comportement en ultrafiltration de l'huile devient comparable à celui en osmose inverse de solutions salines. Il est nécessaire d'exercer sur la membrane une pression suffisante pour compenser la différence de pression osmotique, liée à la tension interfaciale qui apparaît au niveau des pores lorsqu'ils sont de petite taille, et permettre ainsi le passage des triglycérides. C'est le cas de la membrane céramique TAMI de 15

kDa de seuil de coupure, et encore plus de la membrane céramique ORELIS de seuil de coupure de 50 kDa. Elles présentent des tensions interfaciales nettement plus fortes que les membranes organiques qui les rendent peu adaptées pour l'ultrafiltration de l'huile brute, d'autant plus que la présence des phospholipides se traduit par un fort colmatage interdisant le passage des triglycérides.

- Le colmatage des pores de la membrane, qui explique la rétention des phospholipides avec des membranes de seuil de coupure plus élevé que la taille théorique des micelles, en particulier dans le cas de la membrane céramique TAMI de 0.2  $\mu\text{m}$ , se traduit systématiquement par une forte diminution du flux de perméat.

Ainsi la structure chimique de la membrane, mais aussi son état de surface et la répartition des pores, ainsi que les conditions opératoires de température, de pression transmembranaire et de vitesse tangentielle du flux d'alimentation doivent être choisies pour préserver la formation d'une couche de polarisation dans laquelle un gradient de concentration en phospholipides favorise la formation des micelles; mais aussi pour générer suffisamment de turbulence dans le flux tangentiel à la membrane pour que les micelles formées soient entraînées avec le flux de rétentat et ne puissent pas venir colmater les pores.

La maîtrise du colmatage est donc une clé très importante pour la mise en œuvre d'un procédé d'ultrafiltration sur membrane pour la purification des huiles de tournesol brutes. La taille des micelles de phospholipides joue un grand rôle sur les performances. Lorsque la température augmente, la taille des micelles tend à diminuer et la sélectivité de la membrane change. Ainsi par exemple le taux de rétention des phospholipides de la membrane PES Pall de 30 kDa passe de 80 à 60% lorsque la température passe de 35 à 45°C. La pression transmembranaire peut agir sur le colmatage, et modifier le taux de rétention; mais une augmentation de pression peut induire soit une augmentation, soit une diminution du flux de perméat. L'augmentation de la vitesse tangentielle permet d'augmenter le flux de perméat pour les membranes qui sont peu colmatées, alors que le cisaillement n'agit pratiquement pas, ou entraîne une légère diminution du flux à travers les membranes colmatées. L'absence d'effet peut aussi être liée également à la forte viscosité de l'huile. En effet, les installations de filtration sont généralement conçues pour la filtration de solution de viscosité plus faible. Le pompage de l'huile conduit alors à des débits plus faibles que ceux obtenus avec des solutions aqueuses, débits qui sont aussi limités par la forte perte de charge dans l'installation. Le calcul du nombre de Reynolds dans le canal d'alimentation de membranes tubulaires montre que le régime d'écoulement serait laminaire (20 à 60) et resterait constant dans toute la gamme de débits testée. Le passage à un régime d'écoulement turbulent nécessiterait des

débits de recirculation beaucoup plus élevés. Cette limitation pourrait expliquer l'absence de flux de perméat obtenue avec la membrane céramique ORELIS. Par contre, les membranes cassettes PES Pall, pourvues de promoteurs de turbulence sont ainsi avantageées, car les tourbillons artificiellement créés par la présence de "espaceurs" ne dépendent que peu du régime de l'écoulement, et sont favorisés par une vitesse tangentielle plus élevée.

Parmi toutes les membranes étudiées, les membranes les plus performantes sont les membranes PES Pall de 10 et 30 kDa. Ce sont des membranes en poly(éther)sulfone, sous format plan-cassette, pourvues de promoteurs de turbulences. Dans cette configuration, elles permettent une séparation quasi-quantitative des phospholipides, sans dénaturation avec des flux de perméat nettement plus élevés que ceux relevés dans la littérature. L'huile purifiée obtenue est fortement clarifiée, jusqu'à des valeurs proches d'une huile raffinée. Remarquons cependant que la membrane TAMI de 0.2  $\mu\text{m}$  a conduit à des résultats intéressants pour l'augmentation de la limpidité de l'huile. Elle pourrait être mise en œuvre à cet effet après filtration sur une membrane efficace pour la rétention des phospholipides si cela s'avérait nécessaire.

Bien que les résultats obtenus nécessitent une validation sur une installation pilote pour permettre un dimensionnement d'une installation industrielle d'ultrafiltration, une projection peut en être tirée pour évaluer la faisabilité de ce procédé :

- La filtration d'huile de tournesol brute avec une membrane PES Pall de 30 kDa permet l'obtention d'un flux de perméat de 10  $\text{l/m}^2\cdot\text{h}$ , à 4 bars de pression avec un taux de rétention des phospholipides de 90%. Sous l'hypothèse que ces performances soient maintenues jusqu'à un facteur de concentration de 10, cette membrane pourrait traiter 11  $\text{l/m}^2\cdot\text{h}$  d'huile de tournesol brute, avec un débit de recirculation de 24 l/h.
- Une production de 1 000  $\text{m}^3$ /an pourrait ainsi être réalisée avec une surface filtrante de 19  $\text{m}^2$ , si l'installation fonctionne 300 jours par an 16h/24h. L'investissement serait alors de 19 000 € en membranes, amorties sur deux ans, soit 9 500 €/an. Le reste de l'installation (pompe, capteurs, etc.) nécessiterait un investissement de 15 000 € amortis sur 5 ans soit 3 000 €/an. La consommation électrique liée à la recirculation et la mise sous pression de l'huile peut être estimée à 98 kWh, soit un coût de 47 000 €/an. La production, hors main d'œuvre, reviendrait alors à 60 000 €/an pour 1 000  $\text{m}^3$ , soit 0,06 €/l.

Cette première estimation montre que ce procédé de filtration par membranes des huiles est proche d'une réalité économique, et que le coût d'investissement des membranes est marginal, d'autant plus que le prix des membranes a été majoré. Par ailleurs, la concentration des phospholipides non dénaturés dans le rétentat pourrait permettre d'envisager leur

valorisation pour des applications analogues à celles des lécithines de soja, ce qui apporterait une valeur ajoutée importante à ce nouveau procédé. Par ailleurs, la qualité des huiles obtenues permet d'envisager leur utilisation comme base oléochimique pour la lipochimie, en particulier si la présence d'acide gras ne perturbe pas les transformations envisagées, comme par exemple la transestérification. Dans le cas contraire, l'élimination quasi-quantitative des phospholipides permet d'envisager le traitement de neutralisation dans des conditions nettement plus favorables, que ce soit par saponification chimique à la soude, par raffinage physique ou encore par séparation chromatographie.





# *Conclusion Générale*



Comme dans le cas de nombreuses autres filières de transformation agroindustrielle telle la production de pâtes à papier et de panneaux de fibre ou la production de sucres ou d'amidon, l'industrie de la trituration des graines oléagineuses a été confrontée ces dernières décennies à la contrainte d'une restructuration des outils industriels pour en augmenter la productivité. Orientée quasiment exclusivement sur l'optimisation des rendements en huile, qui apportent plus de 80% de la valeur ajoutée à la graine, cette évolution s'est traduite par une concentration des unités de traitement, dont le dimensionnement permet de minimiser les coûts de fonctionnement en énergie et en main d'œuvre, et d'améliorer l'amortissement des installations. Cette tendance, cohérente avec la production d'une huile standard de qualité définie et très peu variable pour des tailles de marché très importantes comme l'huile de table ou la production de biocarburants, n'est cependant pas la plus adaptée à la transformation de plus faibles tonnages de graines aux caractéristiques spécifiques pour des applications de spécialités comme par exemple les biolubrifiants. C'est le cas par exemple pour le tournesol oléique (80 à 90% d'acide oléique) pour lequel une dilution par quelque pourcent de graines de tournesol classique (20% d'acide oléique) lors des opérations de transport, de stockage et de trituration, éloignerait l'huile obtenue du cahier des charges requis pour les applications.

Le développement d'unités de trituration de taille adaptée et dédiée à la transformation de productions de graines spécifiques de plus faible tonnage, implantées à proximité de leur site de récolte, permettrait de minimiser les coûts de transport des matières premières (énergie et CO<sub>2</sub> émis) et d'assurer un bon contrôle des approvisionnement et de leur traçabilité. Les procédés mis en œuvre devront alors permettre de minimiser les coûts d'amortissement des installations non par leur dimensionnement mais par leur compacité, et être flexibles pour s'adapter éventuellement au traitement de plusieurs types de graines. Par ailleurs, la qualité des huiles obtenues devra permettre de compenser les moindres rendements et productivités des installations, associées à une meilleure valorisation du tourteau et surtout des coproduits extraits comme les phospholipides.

Les travaux de recherche que nous avons réalisé contribuent au développement de tels procédés, tant pour l'expression et l'extraction des huiles de tournesol, que pour leur purification.

Ainsi, l'étude de la mise en œuvre de l'extrudeur bi-vis pour l'expression et l'extraction de l'huile de graine de tournesol illustre parfaitement tout l'intérêt de la technologie bi-vis dans le domaine de la trituration des graines oléagineuses. L'adaptation du profil de vis, de la

configuration du fourreau et le choix des conditions opératoires (température, vitesse de rotation des vis et débits de graine), qui assurent le contrôle des actions thermiques, mécaniques et chimiques exercées sur la matière, permettent d'envisager sa mise en œuvre pour réaliser plusieurs opérations des procédés de trituration des graines en une seule étape continue, remarquablement compacte et flexible :

- La première zone de l'extrudeur permet de réaliser, à partir des graines nettoyées, à leur humidité de stockage, les étapes de broyage, d'aplatissage et de cuisson. L'agencement des séquences de malaxeur bilobes et monolobes assure une bonne préparation des graines pour leur pressage et l'extraction de l'huile par un solvant, et permet de contrôler la granulométrie des particules propices à la séparation liquide/solide. L'adaptation d'un module de dégazage avant le pressage pourrait aussi permettre de sécher partiellement les graines ainsi préparées, lorsque l'humidité des graines de départ s'avère trop élevée.
- La seconde zone de l'extrudeur assure le pressage des graines préparées dans la première zone. L'agencement de la séquence et du pas des contre-filets permet la formation d'un bouchon dynamique où s'exerce la compression de la matière. La densité du bouchon et la durée du pressage sont contrôlées par la vitesse de rotation des vis et le débit de graine, qui définissent le niveau de cisaillement imposé à la matière et le taux de remplissage de l'extrudeur.

L'extrudeur bi-vis ainsi configuré se substitue avantageusement à l'ensemble des équipements de broyage, d'aplatissage, de cuisson et de pressage :

- pour un apport thermique très limité, correspondant à une température de fonctionnement de 80°C, le rendement en huile séparée directement à partir de la graine est supérieur à 70%, équivalent à celui obtenu avec une prépresse mono-vis.
- le taux de pied entraîné avec l'huile, est inférieur à 12% du filtrat, et représente moins de 5% de la graine introduite. Il pourra être encore minimisé par une diminution du diamètre des orifices du filtre. Il est d'ore et déjà plus faible que ceux obtenus avec les presses mono-vis équipées de filtres à barreau, en raison de la différence de conception de ces filtres.
- l'énergie mécanique consommée pour une capacité de traitement de 50 kg/h, atteinte expérimentalement sur notre équipement pilote, est de 240 W.h/kg. Elle pourra être nettement diminuée par une augmentation du débit de graine couplée à l'élévation de la vitesse de rotation des vis pour maintenir un taux de remplissage de l'extrudeur  $Q_G/S_S$  voisin de 0.2.

- l'huile séparée est de très bonne qualité avec un indice d'acide faible (1.2 à 1.4 mg de KOH/g d'huile) et une teneur en phospholipides comprise entre 0.05 et 0.15%.
- le tourteau de pressage, qui contient moins de 18% d'huile, est obtenu dans un état finement divisé (98% des tailles de particules comprises entre 1 et 0.1 mm) et pratiquement sec (1.5 à 2% d'eau) propice à son déshuilage par extraction au solvant.
- L'injection d'ester méthylique de tournesol dans la première zone de l'extrudeur configuré comme pour le pressage des graines permet d'assurer simultanément à la préparation des graines, l'extraction de l'huile et d'obtenir par pressage dans les contre-filets un filtrat contenant près de 80% de l'huile introduite avec la graine. Le tourteau ne contient plus alors que 8% d'huile résiduelle, mais une plus forte proportion de solide (9% de la graine traitée) est entraînée avec le filtrat.
- De façon nettement plus avantageuse, une troisième zone peut être installée après les zones de préparation et de pressage des graines en vue de réaliser l'extraction de l'huile résiduelle du tourteau de pressage par l'ester méthylique. L'agencement du profil de vis et de la séquence des contre-filets de pressage permet d'obtenir la formation des deux bouchons dynamiques en aval des deux filtres et de séparer ainsi une huile de pressage de qualité identique à celle obtenue avec une configuration en simple pressage, et un extrait contenant la quasi-totalité de l'huile résiduelle du tourteau de pressage dans l'ester méthylique.

L'extrudeur bi-vis ainsi configuré en deux étages de trituration et pressage des graines et d'extraction-séparation liquide/solide du tourteau se substitue encore plus avantageusement à l'ensemble des équipements de broyage, d'aplatissage, de cuisson, de séchage, de pressage et d'extraction mis en œuvre dans les procédés de trituration :

- pour un apport thermique toujours aussi limité (température 80°C), le rendement en huile séparée directement à partir de la graine est supérieur à 75%. La perte en huile liée à l'entraînement de particules dans le premier filtrat, de l'ordre de 2%, pourra être minimisée par recyclage du pied dans l'étage d'extraction.
- avec un taux de solvant  $Q_S/Q_G$  limité à 0.45, le tourteau en sortie d'extrudeur ne contient plus que moins de 3% d'huile. La diminution de la taille des orifices du filtre et l'amélioration de la séparation liquide/solide du pied entraîné au filtrat permettraient alors d'atteindre un rendement total en huile de 95%. Par ailleurs, le recyclage de l'extrait pourrait permettre d'augmenter la concentration en huile dans l'ester méthylique.

- l'énergie mécanique consommée pour une capacité de traitement de 40 kg/h, atteinte expérimentalement sur notre équipement pilote, est de 310 W.h/kg. Elle pourra être nettement diminuée par une augmentation du débit de graine et de la vitesse de rotation des vis, pour un taux de remplissage de l'extrudeur maintenu à une valeur voisine de 0.2.

Ainsi configuré, l'extrudeur bi-vis permet d'envisager la conception d'un nouvel atelier de trituration des graines de tournesol, compact et flexible, capable de produire trois catégories de produit :

- des huiles de pressage, dont la composition dépendra bien sûr de celle des graines de tournesol de départ. Ces huiles peuvent être obtenues avec un rendement de 34% par rapport aux graines brutes de tournesol classique que nous avons étudiées (47% d'huile dans la graine). Les plus faibles rendements obtenus avec les graines de tournesol oléique (teneur en huile de 42%) pourront être améliorés par le choix de variétés à plus haute teneur en huile, mais seront aussi compensés par la valeur ajoutée des huiles oléiques (750 €/t) et hautement oléiques (825 €/t) par rapport aux huiles linoléiques (580 €/t). Ces huiles n'auront à subir qu'un raffinage relativement modéré compte tenu de leur faible acidité et de leur faible teneur en phospholipides.
- des extraits d'huile dans l'ester méthylique, dont la concentration pourra être modulée par le taux de solvant utilisé et le recyclage des filtrats centrifugés, permettant un enrichissement en huile. Ces extraits contiennent une plus grande proportion d'acides gras libres et de phospholipides, qui rendra nécessaire leur purification pour les applications de transformation lipochimique. Plusieurs voies de valorisation peuvent être envisagées : la distillation ester méthylique-huile, la transformation directe des huiles dans l'ester méthylique et en particulier en ester méthylique de tournesol, l'utilisation directe comme base de formulation, pour des biolubrifiants par exemple, voire même l'utilisation directe comme biocarburant. A partir des résultats obtenus, la fraction d'huile extraite ainsi valorisée pourrait atteindre 10% par rapport à la graine dès lors que le rendement de séparation liquide/solide des filtres de l'extrudeur pourra être amélioré.
- des tourteaux contenant moins de 3.5% d'huile et qui représentent 56% de la graine de départ. Ce tourteau contient aussi 15% d'ester méthylique, qui représente 28% de l'ester méthylique injecté, si le filtrat n'est pas recyclé pour l'extraction de l'huile. Outre la valorisation énergétique comme combustible, ces tourteaux constituent une

matière première pour l'extraction de la fraction protéique comme base de colles ou la transformation en agromatériaux composites.

La flexibilité du procédé réside dans le fait que les conditions opératoires de fonctionnement de l'extrudeur bi-vis peuvent facilement être adaptées pour moduler le rendement de l'expression au profit de celui de l'extraction, en fonction des cibles de marché de ces deux produits. Cette flexibilité pourrait encore être renforcée par son aptitude à traiter d'autres graines de celles de tournesol, et par la possibilité d'utiliser d'autres solvants extractants que l'ester méthylique de tournesol.

Sans préjuger du dimensionnement optimum d'un tel atelier, la compacité du procédé, sa souplesse, tant au niveau du démarrage et de l'arrêt, que de la conduite de l'extrudeur et de l'absence d'interdépendance entre les étapes de préparation des graines de pressage et d'extraction qui sont menées en une seule opération, et la minimisation du coût d'investissement, puisqu'une seule machine permet de réaliser cinq opérations unitaires sans installations périphériques de convoyage, constituent des atouts qui permettent d'envisager des capacités de traitement de graine nettement plus faibles que celles des procédés classiques de trituration et d'extraction.

L'étude de l'ultrafiltration des huiles brutes issues de l'expression en extrudeur bi-vis des graines de tournesol oléique nous a permis de sélectionner le type de membrane adaptée au traitement d'un tel milieu lipidique et définir les conditions opératoires favorables à la séparation des phospholipides et la clarification de ces huiles :

- Un seuil de coupure de 10 kDa apparaît suffisant pour assurer la rétention des phospholipides, dès lors que leur concentration dans le milieu triglycéridique est suffisante pour atteindre la concentration micellaire critique permettant la formation de micelles inverses. La taille de ces micelles est estimée à au moins 3 à 5 nm, mais peut être plus importante du fait de leur gonflement par des impuretés hydrophiles ou des traces d'eau. Ainsi une rétention très efficace des phospholipides peut être obtenue avec des membranes de seuil de coupure plus élevé, comme la membrane PES Pall de 30 kDa de seuil de coupure, sans pour autant que la membrane soit partiellement colmatée.
- Un caractère hydrophobe plus marqué de la membrane, comme c'est le cas pour les membranes en polysulfone, n'est pas favorable. Les interactions hydrophobes entre la surface des pores et les phospholipides pourraient favoriser la formation des micelles à l'intérieur des pores conduisant à leur colmatage, et fortement limiter le flux de triglycérides au perméat, même si la rétention des phospholipides est efficace. A l'inverse, avec une membrane moins hydrophobe, comme c'est le cas pour les

membranes en poly(éther)sulfone, les interactions hydrophiles entre la surface des membranes et les phospholipides favoriseraient la formation des micelles dans une couche de polarisation, externe aux pores, et la perméabilité de la membrane vis à vis des triglycérides.

- Lorsque le matériau de la membrane présente de fortes tensions interfaciales avec l'huile, le comportement en ultrafiltration de l'huile devient comparable à celui en osmose inverse de solutions salines. Il est nécessaire d'exercer sur la membrane une pression suffisante pour compenser la différence de pression osmotique, liée à la tension interfaciale qui apparaît au niveau des pores lorsqu'ils sont de petite taille, et permettre ainsi le passage des triglycérides. C'est le cas de la membrane céramique TAMI de 15 kDa de seuil de coupure, et encore plus de la membrane céramique ORELIS de seuil de coupure de 50 kDa. Elles présentent des tensions interfaciales nettement plus fortes que les membranes organiques qui les rendent peu adaptées pour l'ultrafiltration de l'huile brute, d'autant plus que la présence des phospholipides se traduit par un fort colmatage interdisant le passage des triglycérides.
- Le colmatage des pores de la membrane, qui explique la rétention des phospholipides avec des membranes de seuil de coupure plus élevé que la taille théorique des micelles, en particulier dans le cas de la membrane céramique TAMI de 0.2  $\mu\text{m}$ , se traduit systématiquement par une forte diminution du flux de perméat.

Ainsi la structure chimique de la membrane, mais aussi son état de surface et la répartition des pores, ainsi que les conditions opératoires de température, de pression transmembranaire et de vitesse tangentielle du flux d'alimentation doivent être choisies pour préserver la formation d'une couche de polarisation dans laquelle un gradient de concentration en phospholipides favorise la formation des micelles; mais aussi pour générer suffisamment de turbulence dans le flux tangentiel à la membrane pour que les micelles formées soient entraînées avec le flux de rétentat et ne puissent pas venir colmater les pores.

La maîtrise du colmatage est donc une clé très importante pour la mise en œuvre d'un procédé d'ultrafiltration sur membrane pour la purification des huiles de tournesol brutes. La taille des micelles de phospholipides joue un grand rôle sur les performances. Lorsque la température augmente, la taille des micelles tend à diminuer et la sélectivité de la membrane change. Ainsi par exemple le taux de rétention des phospholipides de la membrane PES Pall de 30 kDa passe de 80 à 60% lorsque la température passe de 35 à 45°C. La pression transmembranaire peut agir sur le colmatage, et modifier le taux de rétention; mais une augmentation de pression peut induire soit une augmentation, soit une diminution du flux de

perméat. L'augmentation de la vitesse tangentielle permet d'augmenter le flux de perméat pour les membranes qui sont peu colmatées, alors que le cisaillement n'agit pratiquement pas, ou entraîne une légère diminution du flux à travers les membranes colmatées. L'absence d'effet peut aussi être liée également à la forte viscosité de l'huile. En effet, les installations de filtration sont généralement conçues pour la filtration de solution de viscosité plus faible. Le pompage de l'huile conduit alors à des débits plus faibles que ceux obtenus avec des solutions aqueuses, débits qui sont aussi limités par la forte perte de charge dans l'installation. Le calcul du nombre de Reynolds dans le canal d'alimentation de membranes tubulaires montre que le régime d'écoulement serait laminaire (20 à 60) et resterait constant dans toute la gamme de débits testée. Le passage à un régime d'écoulement turbulent nécessiterait des débits de recirculation beaucoup plus élevés. Cette limitation pourrait expliquer l'absence de flux de perméat obtenue avec la membrane céramique ORELIS. Par contre, les membranes cassettes PES Pall, pourvues de promoteurs de turbulence sont ainsi avantageées, car les tourbillons artificiellement créés par la présence de "espaceurs" ne dépendent que peu du régime de l'écoulement, et sont favorisés par une vitesse tangentielle plus élevée.

Parmi toutes les membranes étudiées, les membranes les plus performantes sont les membranes PES Pall de 10 et 30 kDa. Ce sont des membranes en poly(éther)sulfone, sous format plan-cassette, pourvues de promoteurs de turbulences. Dans cette configuration, elles permettent une séparation quasi-quantitative des phospholipides, sans dénaturation avec des flux de perméat nettement plus élevés que ceux relevés dans la littérature. L'huile purifiée obtenue est fortement clarifiée, jusqu'à des valeurs proches d'une huile raffinée. Remarquons cependant que la membrane TAMI de 0.2  $\mu\text{m}$  a conduit à des résultats intéressants pour l'augmentation de la limpidité de l'huile. Elle pourrait être mise en œuvre à cet effet après filtration sur une membrane efficace pour la rétention des phospholipides si cela s'avérait nécessaire.

Ces résultats nécessitent une validation sur installation pilote pour déterminer les limites du facteur de concentration et permettre une évaluation du dimensionnement de l'installation d'ultrafiltration adaptée à la capacité de production d'huile brute par expression des graines en extrudeur bi-vis. Mais les valeurs de flux atteintes et l'efficacité de rétention des phospholipides constituent des avancées significatives pour la mise en œuvre d'un tel procédé de purification des huiles :

- la concentration des phospholipides non dénaturés dans le rétentat pourrait permettre d'envisager leur valorisation pour des applications analogues à celles des lécithines de soja et comme tensioactif naturel pour l'obtention et la stabilisation d'émulsion en



formulation, ce qui apporterait une valeur ajoutée importante à ce nouveau procédé, d'autant plus que l'origine de ces phospholipides pourra être tracée et garantie.

- la qualité des huiles filtrées permet d'envisager aussi leur utilisation comme base oléochimique pour la lipochimie, en particulier si la faible teneur en acide gras libre ne perturbe pas les transformations envisagées. Par ailleurs, l'élimination quasi-quantitative des phospholipides, sans générer de sous produits, permet d'envisager le traitement de neutralisation dans des conditions nettement plus favorables, que ce soit par saponification, par raffinage physique ou encore par séparation chromatographique.

L'extension du procédé d'ultrafiltration à la purification des huiles extraites dans l'ester méthylique de tournesol permettra d'élargir encore les perspectives offertes par la valorisation des phospholipides.

# *Bibliographies*

- Abdul Kalam, Joshi, J.B., 1988, Regeneration of spent earth by wet oxidation, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 65 : 1536-1540.
- Abraham, G., Hron, R.J., Kuk, M.S., Wan, P.J., 1993, Water accumulation in the alcohol extraction of cottonseed, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 70 : 207-208.
- Abu-Arabi, M.K., Allawzi, M.A., Al-Zoubi, H.S., Tamimi, A., 2000, Extraction of jojoba oil by pressing and leaching, *Chemical Engineering Journal*, 76 : 61-65.
- Alicio, T.V.R., Mendes, E.S., Pereira, N.C., Motta Lima, O.C., 2002, Membrane ultrafiltration of crude soybean oil, *Desalination*, 148 : 99-102.
- Aly, S.M., 1992, Degumming of soybean oil, *Grasas aceites*, 43 : 284-286, *Chem. Abstr.*, 120 : 75922.
- Anonyme, 1987, Guide AFNOR : Analyse des graines oléagineuses.
- Anonyme, 1999, High oleic sunflower oil, Oilseeds International, Ltd.
- Anonyme, 2002, High oleic sunflower oils, [www.high-oleic.de](http://www.high-oleic.de).
- Anonyme, 2004, Sunflower oil extra refined, [www.ebigchina.com](http://www.ebigchina.com).
- Anonyme, 2005, La filière française des huiles et protéines végétales, [www.prolea.com](http://www.prolea.com).
- Antoniassi, R., Esteves, W., Almeida Meirelles, A.J., 1998, Pretreatment of corn oil for physical refining, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 75 : 1411-1415.
- Arêas, J.A.G., 1992, Extrusion of food proteins, *Critical Review in Food Science and Nutrition*, 32 : 365-392.
- Arroyo, G., Fonade, C., 1993, Use of intermittent jets to enhance flux in crossflow filtration, *Journal of Membrane Science*, 80 : 117-129.
- Asdih, M., Marchal, P., Mouloungui, Z., Gharbi, R.L., Delmas, M., Gaset, A., 1990, Neutralization of acidic vegetable oils : II. Systems involving methanol or ethanol and ion exchange resins in powder form, *Rev. Fr. Corps Gras*, 37 : 241-244, *Chem. Abstr.*, 114 : 60640.
- ASEDIS S.O., 2004, Hors-série spécial valorisations agricoles non-alimentaires, Conseil Régional Midi-Pyrénées.
- Baharin, B.S., Abdul Rahman, K., Abdul Karim, M.I., Oyaizu, T., Tanaka, K., Yanaka, Y., Takagi, S., 1998, Separation of palm carotene from crude palm oil by adsorption chromatography with a synthetic polymer adsorbent, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 75 : 399-404.
- Baker, R.W., 2004, Membrane technology and applications, John Wiley and Sons, Ltd., England.

- Baker, E.C., Sullivan, D.A., 1983, Development of a pilot-plant process for the extraction of soy flakes with aqueous isopropyl alcohol, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 60 : 1271-1276.
- Balchen, S., Gani, R., Adler-Nissen, J., 1999, Deodorization principles, *Inform*, 10 : 245-254.
- Baldini, M., Giovanardi, R., Vannozzi, G., 2000, Effects of different water availability on fatty acid composition of the oil in standard and high oleic sunflower hybrids, *Proceeding of the 15<sup>th</sup> International Sunflower Conference*, Toulouse, France.
- Barres, C., Vergnes, B., Tayeb, J., Della Valle, G., 1990, Transformation of wheat flour by extrusion cooking : Influence of screw configuration and operating conditions, *Journal of Cereal Chem.*, 67 : 427-433.
- Bazus, A., 1991, Raffinage des agroressources : Extraction et caractérisation des glucuronoxylanes des coques de tournesol, Thèse de doctorat, Institut National Polytechnique de Toulouse, France.
- Belfort, G., Davis, R.H., Zydney, A.L., 1994, The behavior of suspensions and macromolecular solutions in crossflow microfiltration, *Journal of Membrane Science*, 96 : 1-58.
- Bockisch, M., 1998, *Fats and Oils Handbook*, AOCS Press, Champaign.
- Boki, K., Shinoda, S., Abe, M., Shimizu, S., 1990, Effect of filtration through bleaching media on thiobarbituric acid and carbonyl values of autoxidized soybean oil, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 67 : 373-375.
- Boki, K., Tetsuyuki, W., Shinsaku, O., 1991, Effect of filtration through activated carbon on peroxide, thiobarbituric acid and carbonyl values of autoxidized soybean oil, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 68 : 561-565.
- Boukerroui, A., Quali, M., 2000, Regeneration of a spent bleaching earth and its reuse in the refining of an edible oil, *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 75 : 773-776.
- Bouvier, J.M., Guyomard, P., 1997, Method and installation for continuous extraction of a liquid contained in a raw material, *PCT/WO97/43113*.
- Briffaud, J., 1986, *Rev. Franç. des Corps Gras*, 33 : 11-17, dans Bazus, A., 1991, Raffinage des agroressources : Extraction et caractérisation des glucuronoxylanes des coques de tournesol, Thèse de doctorat, Institut National Polytechnique de Toulouse, France.
- Cabassud, C., Laborie, S., Lainé, J.M., 1997, How slug flow can improve ultrafiltration flux in organic hollow fibres, *Journal of Membrane Science*, 128 : 93-101.

- Cabassud, C., Laborie, S., Durand-Bourlier, L., Lainé, J.M., 2001, Air sparging in ultrafiltration hollow fibers : Relationship between flux enhancement, cake characteristics and hydrodynamic parameters, *Journal of Membrane Science*, 181 : 57-69.
- Campbell, E.J., 1983, Sunflower oil, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 60 : 387-392.
- Canibe, N., Pedrosa, M.M., Robredo, L.M., Knudsen, K.E.B., 1999, Chemical composition, digestibility and protein quality of 12 sunflower (*Helianthus annuus* L) cultivars, *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 79 : 1775-1782.
- Cater, C.M., Rhee, K.C., Hagenmaier, R.D., Mattil, K.F., 1974, Aqueous extraction - An alternative oilseed milling process, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 51 : 137-141.
- Chaturvedi, B.K., Ghosh, A.K., Ramachandhran, V., Trivedi, M.K., Hanra, M.S., Misra, B.M., 2001, Preparation, characterisation and performance of polyethersulfone ultrafiltration membranes, *Desalination*, 133 : 31-40.
- Cheryan, M., 1986, *Ultrafiltration handbook*, Technomic Publ. Company Inc., Lancaster Pennsylvania.
- Cheryan, M., Raman, L.P., Rajagopalan, N., 1994, Refining vegetable oils by membrane technology, dans Yano, T., Matsuno, R., Nakamura, K. (eds.), *Developments in food engineering*, Blakie Academic and Professional, pp 677-679.
- Choudhury, G.S., Gogoi, B.K., Oswalt, A.J., 1998a, Twin screw extrusion pink salmon muscle and rice flour blends : Effects of kneading elements, *Journal of Aquatic Food Product Technology*, 7 : 69-91.
- Choudhury, G.S., Gautam, A., 1998b, Comparative study of mixing elements during twin screw extrusion of rice flour, *Food Research International*, 31 : 7-17.
- Choukri, A., Kinany, M.A., Gibon, V., Tirtiaux, A., Jamil, S., 2001, Improved oil treatment conditions for soft degumming, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 78 : 1157-1160.
- Clausen, K., 2001, Enzymatic oil degumming by a novel microbial phospholipase, *Eur. J. Lipid Sci. Technol.*, 103 : 333-340.
- Clifford, A.A., 2000, Gas assisted press extraction of oil, UK Patent Application, GB2343898A.
- Cmolik, J., Pokorny, J., 2000, Physical refining of edible oils, *Eur. J. Lipid Sci. Technol.*, 102 : 472-486.
- Cole, G., Coughlan, S., Frey, N., Hazebroek, J., Jennings, C., 1998, New sunflower and soybean cultivars for novel vegetable oil types, *Fett/lipid*, 100 : 177-181.

- Colonna, P., Melcion, J.P., Vergnes, B., Mercier, C., 1983, Flow, mixing and residence time distribution of maize starch within a twin screw extruder with a longitudinally-split barrel, *Journal of Cereal Science*, 1 : 115-125.
- Conkerton, E.J., Wan, P.J., Richard, O.A., 1995, Hexane and heptane as extraction solvents for cottonseed : A laboratory-scale study, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 72 : 963-965.
- Cui, Z.F., Wright, K.I.T., 1994, Gas-liquid two phase crossflow ultrafiltration of BSA and dextran solutions, *Journal of Membrane Science*, 90 : 183-189.
- Cui, Z.F., Wright, K.I.T., 1996, Flux enhancements with gas sparging in downwards crossflow ultrafiltration : Performance and mechanism, *Journal of Membrane Science*, 90 : 183-189.
- Dahlen, J., 1988, The Super ExPro process, *Oléagineux Corps gras Lipides*, 5 : 360-363.
- De, B.K., Das, R., Dutta, B.K., Bhattacharyya, D.K., 1998, Membrane degumming and dewaxing of rice bran oil and its refining, *Fett/Lipid*, 100 : 416-421.
- Della Vella, G., Boché, Y., Colonna, P., Vergnes, B., 1995, The extrusion behaviour of potato starch, *Carbohydrate Polymer*, 28 : 255-264.
- Denet, F., Hauck, W., Nicoud, R.M., 2000, Industrial chromatographic separation of fats, *Eur. J. Lipid Sci. Technol.*, pp. 236-240.
- Devittori, C., Gumy, D., Kusy, A., Colarow, L., Bertoli, C., Lambelet, P., 2000, Supercritical fluid extraction of oil from millet bran, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 77 : 573-579.
- Dijkstra, A.J., 1998, Degumming revisited, *Oléagineux Corps gras Lipides*, 5 : 367- 370.
- Dimic, E., Karlovic, D.J., Turkulov, J., 1994, Pretreatment efficiency for physical refining of sunflower seed oil, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 71 : 1357-1361.
- Du, W., 1996, Degumming method for soybean oil prior to physical refining, *Zhongguo Youzhi*, 21 : 53-55, *Chem. Abstr.*, 125 : 250878.
- Dziezak, J.D., 1989, Single- and twin-screw extruders in food processing, *Food Technology*, pp. 164-174.
- Evrard, J., 2000, Développement d'un cuiseur-extrudeur bi-vis adapté à la transformation des oléagineux nouveaux spécialement développés pour des usages non alimentaires, *Rapport Agrice*, Convention ADEME 9801028.
- Eychenne, V., Mouloungui, Z., 1998, Deacidification of a synthetic oil with an anion exchange resin, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 75 : 1437-1440.
- Fane, A.G., 1988, Ultrafiltration of suspensions, *Journal of Membrane Science*, 20 : 249-259.
- Farook, A., Ravendran, S., 2000, Saturated fatty acid adsorption by acidified rice hull ash, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 77 : 437-440.

- Flagella, Z., Rotunno, T., Tarantino, E., Di Caterina, R., De Caro, A., 2002, Changes in seed yield and oil fatty acid composition of high oleic sunflower (*Helianthus annuus* L) hybrids in relation to the sowing date and the water regime, *European Journal of Agronomy*, 17 : 221-230.
- François, R., 1974, *Les industries des corps gras*, Technique et Documentation, Paris.
- Friedrich, J.P., List, G.R., Heakin, A.J., 1982, Petroleum-free extraction of oil from soybeans with supercritical CO<sub>2</sub>, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 59 : 288.
- Friedrich, J.P., Pryde, E.H., 1984, Supercritical CO<sub>2</sub> extraction of lipid-bearing materials and characteristics of the products, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 61 : 223.
- Gautam, A., Choudhury, G.S., 1999a, Screw configuration effect on starch breakdown during twin screw extrusion of rice flour, *Journal of Food Processing Preservation*, 23 : 355-375.
- Gautam, A., Choudhury, G.S., 1999b, Screw configuration effect on residence time distribution and mixing in twin screw extruder during extrusion of rice flour, *Journal of Food Process Engineering*, 22 : 263-285.
- Gérin, M., 2002, *Solvants industriels : Santé, sécurité, substitution*, Masson, Paris.
- Gibon, V., Tirtiaux, A., 1998, Un raffinage SOFT, *Oléagineux Corps gras Lipides*, 5 : 371-377.
- Gill, W.N., Wiley, D.E., Fell, C.J.D., Fane, A.G., 1988, Effect of viscosity on concentration polarization in ultrafiltration, *AIChE Journal*, 34 : 1563-1567.
- Gogoi, B.K., Yam, K.L., 1994, Relationships between residence time and process variables in a corotating twin screw extruder, *Journal of Food Engineering*, 21 : 177-196.
- Gogoi, B.K., Oswalt, A.J., Choudhury, G.S., 1996a, Reverse screw and feed composition effects during twin screw extrusion of rice flour and fish muscle blends, *J. Food Science*, 61 : 590-595.
- Gogoi, B.K., Choudhury, G.S., Oswalt, A.J., 1996b, Effects of location and spacing of reverse screw and kneading elements combination during twin screw extrusion of starchy and proteinaceous blends, *Food Research International*, 29 : 505-512.
- Gomez, A.M., Martinez de la Ossa, E., 2002, Quality of borage seed oil extracted by liquid and supercritical carbon dioxide, *Chemical Engineering Journal*, 88 : 103-109.
- Gnanasambandam, R., Proctor, A., 1997, Soy hull as an adsorbent source in processing soy oil, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 74 : 685-692.

- Gnanasambandam, R., Mathias, M., Proctor, A., 1998, Structure and performance of soy hull carbon adsorbents as affected by pyrolysis temperature, J. Am. Oil Chem. Soc., 75 : 615-621.
- Grewal, S.S., Sukhija, P.S., Bhatia, L.S., 1978, Polar lipid composition during sunflower *Helianthus annuus* seed development, Biochem. Physiol. Pflanzen, 173 : 11.
- Gu, K., Lu, Q., Liang, S., 1995, Effects of degumming conditions on the quality of soybean oil and lecithin yield, Zhongguo Youzhi, 20 : 9-13, Chem. Abstr., 123 : 54506.
- Guinda, A., Dobarganes, M.C., Ruiz-Mendez, M.V., Mancha, M., 2003, Chemical and physical properties of a sunflower oil with high levels of oleic and palmitic acids, Eur. J. Lipid Sci. Technol., 105 : 130-137.
- Güler, Ç., Tunç, F., 1992, Chlorophyll adsorption on acid-activated clays, J. Am. Oil Chem. Soc., 69 : 946-950.
- Gunstone, F.D., 2000, Lipids technologies and applications, AOCS Press, Illinois.
- Gunstone, F.D., 2001, Understanding the global trade in oilseeds, fats, oils and meals, Inform, 12 : 511-515.
- Gunstone, F.D., 2002a, Oilseeds : Where they're grown, where they're shipped, Inform, 13 : 221-224.
- Gunstone, F.D., 2002b, Sunflower seed and its product, Inform, 13 : 159-163.
- Gunstone, F.D., 2002c, Oil demand rising faster than production, Inform, 13 : 65-68.
- Guyomard, P., 1994, Study of the use of a twin screw extruder in pressing-extrusion of oleaginous seeds, Thèse de doctorat, Université Technologie de Compiègne, France.
- Hafidi, A., Pioch, D., Ajana, H., 2003, Adsorptive fouling of inorganic membranes during microfiltration of vegetable oils, Eur. J. Lipid Sci. Technol., 105 : 138-148.
- Hagenmaier, R.D., 1974, Aqueous processing of full-fat sunflower seeds : Yields of oil and protein, J. Am. Oil Chem. Soc., 51 : 470-471.
- Hanmounjai, P., Pyle, L., Niranjana, K., 2000, Extraction of rice bran oil using aqueous media, J. Chem. Technol. Biotechnol., 75 : 348-352.
- Head, S., Swetman, T., 1999, Efficiency of coconut oil extraction using the aqueous process, Inform, 10 : 1148-1158.
- Hennin, B., Rudolf, B., Hannau, S.J., 1997, Process for enzymatically degumming vegetable oil, J. Cleaner Prod., 5 : 156.



- Hickox, G.H., 1953, Some factors affecting the hydraulic extraction of cottonseed oil, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 11 : 481-486, dans Lanoisellé, J.L., 1994, Contribution à l'étude du presage hydraulique des graines oléoprotéagineuses : Mécanisme de pressage et modélisation, Thèse de doctorat, Université Paris XII Val-de-Marne.
- Hojilla-Evangelista, M.P., Johnson, L.A., 2002, Factors affecting oil extraction/water adsorption in sequential extraction processing of corn, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 79 : 815-823.
- Hron, R.J., Koltun, S.P., Graci, A.V., 1982, Biorenewable solvents for vegetable oil extraction, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 59 : 674A.
- Hron, R.J., Koltun, S.P., 1984, An aqueous ethanol extraction process for cottonseed oil, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 61 : 1457-1460.
- Hron, R.J., Abraham, G., Kuk, M.S., Fisher, G.S., 1992, Acidic ethanol extraction of cottonseed, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 69 : 951-952.
- Hron, R.J., Kuk, M.S., Abraham, G., Wan, P.J., 1994, Ethanol extraction of oil, gossypol and aflatoxin from cottonseed, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 71 : 417-421.
- Hruschka, S., Frische, R., 1998, A new oil extraction process : FRIOLEX, *Oléagineux Corps gras Lipides*, 5 : 356-360.
- Hu, W., Wells, J.H., Tai-Shun Shin, Godber, J.S., 1996, Comparison of isopropanol and hexane for extraction of vitamin E and oryzanols from stabilized rice bran, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 73 : 1653-1656.
- Huimin Ma, Bowman, C.N., Davis, R.H., 2000, Membrane fouling reduction by backpulsing and surface modification, *Journal of Membrane Science*, 173 : 191-200.
- Huimin Ma, Hakim, L.F., Bowman, C.N., Davis, R.H., 2001, Factors affecting membrane fouling reduction by surface modification and backpulsing, *Journal of Membrane Science*, 189 : 255-270.
- In-Chul Kim, Jong-Ho Kim, Kew-Ho Lee, Tae-Moon Tak, 2002, Phospholipids separation (degumming) from crude vegetable oil by polyimide ultrafiltration membrane, *Journal of Membrane Science*, 205 : 113-123.
- Isobe, S., Zuber, F., Uemura K., Noguchi, A., 1992, A new twin-screw press design for oil extraction of dehulled sunflower seeds, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 69 : 884-889.
- Indira, T.N., Hemavathy, J., Sakina Khatoon, Gopala Krishna, A.G., Bhattacharya, S., 2000, Water degumming of rice bran oil : A response surface approach, *Journal of Food Engineering*, 43 : 83-90.

- Iwama, A., 1987, New process for purifying soybean oil by membrane separation and an economical evaluation of the process, *Biotechnology for the fats and oils industry*, pp. 244-250.
- Izquierdo, N., Aguirrezabal, L., Andrade, F., Pereyra, V., 2002, Night temperature affects fatty acid composition in sunflower oil depending on the hybrid and the phenological stage, *Field Crops Research*, 77 : 115-126.
- Jewett, B., 2003, Biodiesel powers up, *Inform*, 14 : 528-530.
- Jirjis, B., Muralidhara, H.S., Otten, D.D., 2000, Method and apparatus for processing vegetable oil miscella, PCT/WO00/42138.
- Johnson, L.A., Lusas, E.W., 1983, Comparison of alternative solvents for oils extractions, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 60 : 229-242.
- Johnson, L.A., Farnsworth, J.T., Sadek, N.Z., Chamkasem, N., Lusas, E.W., Reid, B.L., 1986, Pilot plant studies en extracting cottonseed with methylene chloride, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 63 : 647.
- Kalapathy, U., Proctor, A., 2000, A new method for free fatty acid reduction in frying oil using silicate films produced from rice hull ash, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 77 : 593-598.
- Karleskind, A., Wolff, J.P., 1992, *Manuel des corps gras*, Lavoisier TEC & DOC, Paris.
- Karleskind, A., 1996, *Oils and fats manual Vol. 1*, Lavoisier TEC & DOC, Paris.
- Kim, C.J., Byun, S.M., Cheigh, H.S., Kwon, T.W., 1987, Comparison of solvent extraction characteristics of rice bran pretreated by hot air drying, steam cooking and extrusion, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 64 : 514-516.
- Kim, K.J., Fane, A.G., Ben Aim, R., Liu, M.G., Jonsson, G., Tessaro, I.C., Broek, A.P., Bargeman, D., 1994, A comparative study of techniques used for porous membrane characterization : Pore characterization, *Journal of Membrane Science*, 87 : 35-46.
- Kiriamiti, H.K., Rascol, E., Marty, A., Condor, J.S., 2002, Extraction rates of oil from high oleic sunflower seeds with supercritical carbon dioxide, *Chemical Engineering and Processing*, 41 : 711-718.
- Kirk-Othmer, 1992, *Encyclopedia of chemical technology Vol. 10*, John Wiley and Sons, New York.
- Koris, A., Vatai, G., 2002, Dry degumming of vegetable oils by membrane filtration, *Desalination*, 148 : 149-153.
- Krishna Kumar, N.S., Bhowmick, D.N., 1996, Separation of fatty acids/triacylglycerol by membranes, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 73 : 399-401.

- Kuberkar, V.T., Davis, R.H., 2001, Microfiltration of protein-cell mixtures with crossflushing or backflushing, *Journal of Membrane Science*, 183 : 1-14.
- Kuk, M.S., Hron, R.J., Abraham, G., Wan, P.J., 1992, Adsorptive removal of aflatoxins, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 69 : 1154-1156.
- Kuk, M.S., Hron, R.J., Abraham, G., 1993, Adsorptive gossypol removal, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 70 : 209-210.
- Kuk, M.S., Hron, R.J., 1998, Cottonseed extraction with a new solvent system : Isohexane and alcohol mixture, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 75 : 927-930.
- Kun-She Low, Chnoong-Kheng Lee, Lee-Yong Kong, 1998, Decolorisation of crude palm oil by acid-activated spent bleaching earth, *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 72 : 67-73.
- Kwiatkowski, J.R., Cheryan, M., 2002, Extraction of oil from ground corn using ethanol, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 79 : 825-829.
- Lacaze-Dufaure, C., Mouloungui, Z., Leyris, Z., Rigal, L., Gaset, A., Silvestre, F., 1996, Procédé et dispositif pour la fabrication d'ester d'acides gras à partir de graines oléagineuses, FR 2 747 128.
- Lacaze-Dufaure, C., 1998, Fractionnement du tournesol oléique : Expression et transformations chimiques des triglycérides de graines en esters lubrifiants et adjuvants en réacteur conventionnel et réacteur bi-vis, Thèse de doctorat, Institut National Polytechnique de Toulouse, France.
- Lacaze-Dufaure, C., Leyris, J., Rigal, L., Mouloungui, Z., 1999a, A twin-screw extruder for oil extraction : I. Direct expression of oleic sunflower seeds, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 76 : 1073-1079.
- Lacaze-Dufaure, C., Mouloungui, Z., Rigal, L., 1999b, A twin-screw extruder for oil extraction : II. Alcohol extraction of oleic sunflower seeds, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 76 : 1081-1086.
- Lagravere, T., Champolivier, L., Lacombe, S., Kleiber, D., Berville A., Dayde, J., 2000a, Effects of temperature variations on fatty acid composition in oleic sunflower oil (*Helianthus annuus* L) hybrids, Proceeding of the 15<sup>th</sup> International Sunflower Conference, Toulouse, France.
- Lagravere, T., Lacombe, S., Surel, O., Kleiber, D., Berville A., Dayde, J., 2000b, Oil composition and accumulation of fatty acids in new oleic sunflower (*Helianthus annuus* L) hybrids, Proceeding of the 15<sup>th</sup> International Sunflower Conference, Toulouse, France.

- Lakshminarayanan, P.R., Cheryan, M., Rajagopalan, N., 1996, Solvent recovery and partial deacidification of vegetable oils by membrane technology, *Fett/Lipid*, 98 : 10-14.
- Lalou, A., 1995, Mise au point d'un procédé d'extraction des hémicelluloses à partir d'un substrat végétal ligno-cellulosique : Application au cas des coques de tournesol, Thèse de doctorat, Institut National Polytechnique de Toulouse, France.
- Langmaack, A.T., Eggers, R., 2003, Short time high temperature conditioning of oil seeds, 25<sup>th</sup> World Congress and Exhibition of the International Society for Fat Research, Bordeaux, France.
- Lanoisellé, J.L., 1994, Contribution à l'étude du pressage hydraulique des graines oléoprotéagineuses : Mécanisme de pressage et modélisation, Thèse de doctorat, Université Paris XII Val-de-Marne.
- Latif, R.A., Baharin, B.S., Chen Man, Y.B., Abdul Rahman, R., 2000, Evaluation of different types of synthetic adsorbent for carotene extraction from crude palm oil, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 77 : 1277-1281.
- Latif, R.A., Baharin, B.S., Chen Man, Y.B., Abdul Rahman, R., 2001, Effect of adsorption and solvent extraction process on the percentage of carotene extracted from crude palm oil, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 78 : 83-87.
- Lee, T.K., Rho, M.W., Yang, H.C., Kim, C.K., Song, G.S., Uhm, T.B., Kim, Y.J., 1991, Effect of degumming reagents on the recovery and nature of acetone insoluble from rice bran oil, *Han'guk Yongyang Siklyong Hakhoechi*, 20 : 220-224, *Chem. Abstr.*, 161 : 39991.
- Lee, C.G., Seng, C.E., Liew, K.Y., 2000, Solvent efficiency for oil extraction from spent bleaching clay, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 77 : 1219-1222.
- Leyris, J., 1998, Valorisation du tourteau de tournesol, Thèse de doctorat, Institut National Polytechnique de Toulouse, France.
- Leyris, J., Silvestre, F., Rigal, L., Gaset, A., 1998, Procédé de fabrication d'objets à partir de matière première végétale par formage ou thermoformage, FR 2 784 047.
- Lin, L., Rhee, K.C., Koseoglu, S.S., 1997, Bench-scale membrane degumming of crude vegetable oil : Process optimization, *Journal of Membrane Science*, 134 : 101-108.
- List, G.R., Friedrich, J.P., Pominski, J., 1984a, Characterisation and processing of cottonseed oil obtained by extraction with supercritical carbon dioxide, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 61 : 1847.

- List, G.R., Friedrich, J.P., Christianson, D.D., 1984b, Properties and processing of corn oil obtained by extraction with supercritical carbon dioxide, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 61 : 1849.
- List, G.R., Friedrich, J.P., 1985, Processing characterisation and oxidative stability of soybean oil extracted with supercritical carbon dioxide, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 62 : 82.
- Lo, S.M., Diaw, M., Diawara, C.K., N'Diaye, I., Rumeau, M., 1994, Complexation ultrafiltration-électrolyse : Application aux traitements des effluents, cas de l'élimination du cadmium, *Congrès Interfiltra*, Paris, pp. 335-340.
- Lusas, E.W., Watkins, L.R., 1988, Oilseeds : Extrusion for solvent extraction, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 65 : 1109-1114.
- Lusas, E.W., Watkins, L.R., Rhee, K.C., 1990, Separation of fats and oils by solvent extraction : Non-traditional methods, *Proceedings of the World Conference on Edible Fats and Oils Processing : Basic Principles and Modern Practises*, AOCS Press, Champaign, IL, pp. 56-78.
- Lusas, E.W., Watkins, L.R., Koseoglu, S.S., 1991, Isopropyl alcohol to be tested as solvent, *Inform*, 2 : 970-976.
- Maartens, A., Swart, P., Jacobs, E.P., 1996, An enzymatic approach to the cleaning of ultrafiltration membrane fouled in abbatoir effluent, *Journal of Membrane Science*, 119 : 9-16.
- Mann, G.E., Carter, F.L., Frampton, V.L., Watts, A.B., Johnson, C., 1962, Evaluation of cottonseed meals prepared by extraction with acetone-water mixture, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 39 : 86.
- Manolas, C., Gaset, A., Jamet, J.P., Rigal, L., N'Diaye, S., 1995, Process for depithing pith containing plants, in particular sorghum, EP 0698681.
- Maranges, C., Fonade, C., 1997, Flux enhancement in crossflow filtration using an unsteady jet, *Journal of Membrane Science*, 123 : 1-8.
- Marechal, V., Rigal, L., 1999, Characterization of by-products of sunflower culture-commercial applications for stalks and head, *Industrial Crops and Products*, 10 : 185-200.
- Marechal, P., 2001, Analyse des principaux facteurs impliqués dans le fractionnement combine de pailles et de sons de blé en extrudeur bi-vis : Obtention d'agro-matériaux, Thèse de doctorat, Institut National Polytechnique de Toulouse, France.
- Markessini, E., Mouratidis, P., Roffael, E., Rigal, L., 1997, Method for production of lignocellulosic composite materials, WO 97 388 33.

- Martelli, F.G., 1983, Twin-screw extruders : A basic understanding, Vans Nostrand Reinhold Company, New York.
- Maubois, J.L., 1993, Membranes et industrie laitière, Congrès Membranes et Bioindustries (CNISF), Paris.
- Meireles, M., Bessieres, A., Rogissart, I., Aimar, P., Sanchez, V., 1995, An appropriate molecular size parameter for porous membranes calibration, *Journal of Membrane Science*, 103 : 105-115.
- Mercier, M., Fonade, C., Lafforgue-Delorme, C., 1997, How slug flow can enhance the ultrafiltration flux in mineral tubular membranes, *Journal of Membrane Science*, 128 : 103-113.
- Mercier-Bonin, M., Lagane, C., Fonade, C., 2000, Influence of a gas/liquid two-phase flow on the ultrafiltration and microfiltration performances : Case of a ceramic flat sheet membrane, *Journal of Membrane Science*, 180 : 93-102.
- Micard, V., Morel, M.H., Bonicel, J., Guilbert, S., 2001, Thermal properties of raw and processed wheat gluten in relation with protein aggregation, *Polymer*, 42 : 477-485.
- Mi-Jung Um, Seong-Hoon Yoon, Chung-Hak Lee, Kun-Yong Chung, Jae-Jin Kim, 2001, Flux enhancement with gas injection in crossflow ultrafiltration of oily wastewater, *Wat. Res.*, 35 : 4095-4101.
- Mittelbach, M., Schober, S., 2003, The influence of antioxidants on the oxidation stability of biodiesel, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 80 : 817-823.
- Miyagi, A., Subramanian, R., Nakajima, M., 2003, Membrane and additional adsorption processes for quality improvement of used frying oils, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 80 : 927-932.
- Mokaya, R., Jones, W., Davies, M.E., Whittle, M.E., 1993, Chlorophyll adsorption by alumina-pillared acid-activated clays, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 70 : 241-244.
- Mores, W.D., Bowman, C.N., Davis, R.H., 2000, Theoretical and experimental flux maximization by optimization of backpulsing, *Journal of Membrane Science*, 165 : 225-236.
- Mouloungui, Z., Lacaze-Dufaure, C., Gaset, A., Rigal, L., 1998, Procédé de fabrication d'ester alkyles par transestérification ou alcoolyse, FR 2 780 399.

- Mrema, G.C., McNulty, P.B., 1986, Rapport interne, Departement of Agricultural and Food Engineering, National University of Ireland, Dublin, dans Lanoisellé, J.L., 1994, Contribution à l'étude du presage hydraulique des graines oléoprotéagineuses : Mécanisme de pressage et modélisation, Thèse de doctorat, Université Paris XII Val-de-Marne.
- Mulder, M., 1991, Basic principles of membrane technology, Kluwer Academic Publ., Netherland.
- Munoz-Aguado, M.J., Wiley, D.E., Fane, A.G., 1996, Enzymatic and detergent cleaning of a polysulfone ultrafiltration membrane fouled with BSA and whey, *Journal of Membrane Science*, 117 : 175-187.
- Nabi, N., Aimar, P., Meireles, M., 2000, Ultrafiltration of an olive oil emulsion stabilized by an anionic surfactant, *Journal of Membrane Science*, 166 : 177-188.
- N'Diaye, S., 1996, Fractionnement de la matière végétale : Mise au point d'un procédé thermo-mécano-chimique et modélisation du fonctionnement du réacteur bi-vis, Thèse de doctorat, Institut National Polytechnique de Toulouse, France.
- N'Diaye, S., Rigal, L., Larocque, P., Vidal, P.F., 1996, Extraction of hemicelluloses from poplar, *Populus tremuloides*, using an extruder-type twin-screw reactor : A feasibility study, *Bioresource Technology*, 57 : 61-67.
- N'Diaye, S., Rigal, L., 2000, Factors influencing the alkaline extraction of poplar hemicelluloses in a twin-screw reactor : Correlation with specific mechanical energy and residence time distribution of the liquid phase, *Bioresource Technology*, 75 : 13-18.
- Ochoa, N., Pagliero, C., Marchese, J., Mattea, M., 2001, Ultrafiltration of vegetable oils degumming by polymeric membrane, *Separation Purification Technology*, 22-23 : 417-422.
- Ong, K.K., Fakhurul-Razi, A., Baharin, B.S., Hassan, M.A., 1999, Degumming of crude palm oil by membrane filtration, *Art. Cells, Blood Subs. and Immob. Biotech.*, 27 : 381-385.
- Pagliero, C., Ochoa, N., Marchese, J., Mattea, M., 2001, Degumming of crude soybean oil by ultrafiltration using polymeric membrane, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 78 : 793-796.
- Pagliero, C., Ochoa, N., Marchese, J., Mattea, M., 2004, Vegetable oil degumming with polyimide and polyvinylidene fluoride ultrafiltration membrane, *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 79 : 148-152.
- Pan, L.G., Noli, A., Campana, A., Barrera, M., Thomas, M.C., Anon, M.C., 2001, Influence of the operating conditions on acid degumming process in sunflower seed oil, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 78 : 553-554.

- Parmentier, M., Linder, M., Fanni, J., 2003, Filtration des huiles et graisses : Résultats, problèmes spécifiques et perspectives, Récents Progrès en Génie des Procédés : Intégration des membranes dans les procédés 2, Lavoisier Technique et Documentation, Paris, pp. 83-90.
- Petrauskaitė, V., De Greyt, W.F., Kellens, M.J., 2000, Physical refining of coconut oil : Effect of crude oil quality and deodorization conditions on neutral oil loss, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 77 : 581-586.
- Peyrat, E., Rigal, L., Pluquet, V., Gaset, A., 1999, Vegetable base material from cereal plants and process for obtaining the same, US 6 207 196.
- Peyrat, E., 2000, Nouveau composite biodégradable obtenu à partir de maïs plante entière : Etude du procédé de transformation thermo-mécano-chimique en extrudeur bi-vis et de la mise en forme par injection-moulage, Thèse de doctorat, Institut National Polytechnique de Toulouse, France.
- Pioch, D., Larguèze, C., Graille, J., Ajana, H., Rouvière, J., 1998, Towards an efficient membrane based vegetable oils refining, *Industrial Crops and Products*, 7 : 83-89.
- Piva, G., Bouniols, A., Mondières, M., 2000, Effects of cultural conditions on yield, oil content and fatty acid composition of sunflower kernel, *Proceeding of the 15<sup>th</sup> International Sunflower Conference*, Toulouse, France.
- Prat, L., 1998, Modélisation d'un réacteur thermo-mécano-chimique bi-vis utilisé en fractionnement de la matière végétale, Thèse de doctorat, Institut National Polytechnique de Toulouse, France.
- Prat, L., Guiraud, P., Rigal, L., Gourdon, C., 1999, Two phase residence time distribution in a modified twin screw extruder, *Chemical Engineering and Processing*, 38 : 73-83.
- Prat, L., Guiraud, P., Rigal, L., Gourdon, C., 2002, A one dimensional model for the prediction of extraction yields in a two phases modified twin screw extruder, *Chemical Engineering and Processing*, 41 : 743-751.
- Pritchard, M., Howell, J.A., Field, R.W., 1995, The ultrafiltration of viscous fluids, *Journal of Membrane Science*, 102 : 223-235.
- Proctor, A., Palaniappan, S., 1990, Adsorption of soy oil free fatty acids by rice hull ash, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 67 : 15-17.
- Proctor, A., Clark, P.K., Parker, C.A., 1995, Rice hull ash adsorbent performance under commercial soy oil bleaching conditions, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 72 : 459-462.
- Proctor, A., Harris, C.D., 1996, Soy hull carbon as an adsorbent of minor crude soy oil components, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 73 : 527-529.



- Proctor, A., Bowen, D.J., 1996, Ambient-temperature extraction of rice bran oil with hexane and isopropanol, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 73 : 811-813.
- Proctor, A., Gnanasambandam, R., 1997, Soy hull carbon as adsorbents of crude soy oil components : Effect of carbonization time, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 74 : 1549-1552.
- Puau, J.P., Bozga, G., Ainser, A., 2000, Residence time distribution in a corotating twin-screw extruder, *Chemical Engineering Science*, 55 : 1641-1651.
- Rigal, L., Ioualalen, R., Gaset, A., 1998, Procédé pour obtenir un extrait de son désamylacé, un raffinat et un matériau obtenu à partir de ce procédé, WO 98 317 13.
- Rigal, L., Peyrat, E., Pluquet, V., Gaset, A., 1999, Matériau à base de matière issue de plantes céréalières et procédé d'obtention, EP 0 989 228.
- Ringers, H.J., Segers, J.C., 1977, U.S. Patent 4,049,686.
- Rosenthal, A., Pyle, D.L., Niranjana, K., 1996, Aqueous and enzymatic processes for edible oil extraction, *Enzyme and Microbial Technology*, 19 : 402-420.
- Rossi, M., Gianazza, M., Alamprese, C., Stanga, F., 2001, The effect of bleaching and physical refining on color and minor components of palm oil, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 78 : 1051-1055.
- Rouilly, A., Sivestre, F., Rigal, L., Caruel, H., Paux, E., Sivestre, J., Morard, P., 2000, Utilisation de tourteau de tournesol pour la fabrication de pots de repiquage biodégradables, *Proceeding of the 15<sup>th</sup> International Sunflower Conference*, Toulouse, France.
- Rouilly, A., 2002, Nouveaux agro-matériaux composites à matrice protéique ou polysaccharidique : Etude du fractionnement, de la transformation et de la mise en forme par extrusion et par injection-moulage de la pulpe de betterave et du tourteau de tournesol, Thèse de doctorat, Institut National Polytechnique de Toulouse, France.
- Rouilly, A., Peyrat, E., Orliac, J., Jorda, J., Sivestre, F., Rigal, L., 2004, New agro-materials from raw agricultural by-products, *Proceeding of 2<sup>nd</sup> World Conference on Biomass for Energy, Industry and Climate Protection*, Rome, Italy.
- Roy, S.K., Rao, B.V.S.K., Prasad, R.B.N., 2002, Enzymatic degumming of rice bran oil, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 79 : 845-846.
- Rumph, H., 1973, Physical aspect of commotions and new formulation of commotions, *Powder Tech.*, 7 : 145-179.
- Ruyck, H.D., 1997, Modelling of the residence time distribution in a twin screw extruder, *Journal of Food Engineering*, 32 : 375-390.

- Sabde, A.D., Trivedi, M.K., Ramachandhran, V., Hanra, M.S., Misra, B.M., 1997, Casting and characterization of cellulose acetate butyrate based UF membranes, 114 : 223-232.
- Sarier, N., Güler, Ç., 1988,  $\beta$ -carotene adsorption on acid-activated montmorillonite, J. Am. Oil Chem. Soc., 65 : 776-779.
- Satgé de Caro, P., Gaset, A., 2000, Valorisation non alimentaire de l'huile de tournesol oléique : Quelles opportunités?, L'ACTUALITÉ CHIMIQUE, pp. 3-7.
- Schneider, M., 1997, Phospholipids, dans Gunstone, F.D. (ed.), Lipid technologies and applications, Marcel Dekker, Inc, New York.
- Segers, J.C., Van de Sande, R.L.K.M., 1992, Degumming of rapeseed oil, Proceeding of 83<sup>rd</sup> AOCS Annual Meeting, Toronto, Canada.
- Senanayake, S.A.M.A.N.S., Clarke, B., 1999, A simplified twin screw co-rotating food extruder : Design, fabrication and testing, Journal of Food Engineering, Desalination, 40 : 129-137.
- Shah, K.J., Venkatesan, T.K., 1989, Aqueous isopropyl alcohol for extraction of free fatty acids from oils, J. Am. Oil Chem. Soc., 66 : 783-787.
- Silvestre, F., Rigal, L., Leyris, J., Gaset, A., 1999, Colle à l'eau à base d'extrait protéique végétal et procédé de preparation, EP 0 997 513.
- Sineiro, J., Dominguez, H., Nunez, M.J., Lema, J.M., 1998, Ethanolic extraction of sunflower oil in a pulsing extractor, J. Am. Oil Chem. Soc., 75 : 753-754.
- Singh, M.S., Farsaie, A., Stewart, L.E., Douglass, L.W., 1984, Development of mathematical models to predict sunflower oil expression, Transactions of the ASAE, 28 : 1190-1194.
- Singh, S., Khulbe, K.C., Matsuura, T., Ramamurthy, P., 1998, Membrane characterization by solute transport and atomic force microscopy, Journal of Membrane Science, 142 : 111-127.
- Singh, J., Bargale, P.C., 2000, Development of a small capacity double stage compression screw press for oil expression, Journal of Food Engineering, 43 : 75-82.
- Singh, K.K., Wiesenborn, D.P., Tostenson, K., Kangas, N., 2002, Influence of moisture content and cooking on screw pressing of crambe seed, J. Am. Oil Chem. Soc., 79 : 165-170.
- Smiles, A., Kakuda, Y., MacDonald, B.E., 1999, Effect of degumming reagents on the recovery and nature of lecithins from crude canola, soybean and sunflower oils, J. Am. Oil Chem. Soc., 65 : 1151-1155.
- Snape, J.B., Nakajima, M., 1996, Processing of agricultural fats and oils using membrane technology, Journal of Food Engineering, 30 : 1-41.

- Sondhi, R., Bhawe, R., 2001, Role of backpulsing in fouling minimization in crossflow filtration with ceramic membranes, *Journal of Membrane Science*, 186 : 41-52.
- Stoenescu, R., 2001, La mise en oeuvre et le développement d'outils pour la caractérisation des membranes d'ultrafiltration, Rapport de DEA, Institut National Polytechnique de Toulouse, France.
- Study group of technologies for industrial processing of fats and oils (Braranowsky, K. *et al.*), 2001, Bleaching of edible fats and oils, *Eur. J. Lipid Sci. Technol.*, 103 : 505-550.
- Subramanian, R., Nakajima, M., 1997, Membrane degumming of crude soybean and rapeseed oils, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 74 : 971-975.
- Subramanian, R., Nakajima, M., Kimura, T., Maekawa, T., 1998a, Membrane process for premium quality expeller-pressed vegetable oils, *Food Research International*, 31 : 587-593.
- Subramanian, R., Nakajima, M., Kawakatsu, T., 1998b, Processing of vegetable oils using polymeric composite membranes, *Journal of Food Engineering*, 38 : 41-56.
- Subramanian, R., Nabetani, H., Nakajima, M., Ichikawa, S., Kimura, T., Maekawa, T., 2001a, Rejection of carotenoids in oil systems by a nonporous polymeric composite membrane, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 78 : 803-807.
- Subramanian, R., Ichikawa, S., Nakajima, M., Maekawa, T., 2001b, Characterization of phospholipid reverse micelles in relation to membrane processing of vegetable oils, *Eur. J. Lipid Sci. Technol.*, 103 : 93-97.
- Thomopoulos, C.D., Tzia, C., 1993, The effect of degumming by hydration on the purification of high acidity solvent extracted olive oil, *Grasas Aceites*, 44 : 259-262, *Chem. Abstr.*, 121 : 106954.
- Toro-Vazquez, J.F., Garcia-L, E., Guerrero-E, L.L., 1991, Adsorption isotherms of squash (*Cucurbita moschata*) seed oil on activated carbon, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 68 : 596-599.
- Transfeld, P., Schneider, M., 1996, Counter current system cuts bleaching cost, *Inform*, 7 : 756-767.
- Transfeld, P., 1998, Counter current bleaching with electric filtration technique, *Oléagineux Corps gras Lipides*, 5 : 378-380.
- Transfeld, P., 2000, Counter current bleaching and adsorption isotherms, *Inform*, 11 : 776-779.

- Triboï-Blondel, A., Bonnemoy, B., Falcimagne, R., Martignac, M., Messaoud, J., 2000, The effect of temperature from flowering to maturity on seed composition of high oleic sunflower inbred and mid oleic hybrids, Proceeding of the 15<sup>th</sup> International Sunflower Conference, Toulouse, France.
- Tsiadi, A.V., Stavrides, E., Handa-Corrigan, A., 2001, Nitrogen bubble refining of sunflower oil in shallow pools, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 78 : 381-385.
- Unlu, E., Faller, J.F., 2002, RTD in twin-screw food extrusion, *Journal of Food Engineering*, 53 : 115-131.
- Vadke, V.S., Sosulski, F.W., 1988, Mechanics of oil expression from canola, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 65 : 1169-1176.
- Vergnes, B., Barres, C., Tayeb, J., 1992, Computation of residence time and energy distribution in the reverse screw element of a twin-screw extrusion-cooker, *Journal of Food Engineering*, 16 : 215-237.
- Vergnes, B., Della Valle, G., Delamare, L., 1998, A global computer software for polymer flow in corotating twin screw extruders, *Polymer Engineering and Science*, 38 : 1781-1792.
- Wai-Lin Siew, Yew-Ai Tan, Thin-Sue Tang, 1994, Silica refining of palm oil, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 71 : 1013-1016.
- Wan, P.J., Pakarinen, D.R., Hron, R.J. Richard, O.L., Conkerton, E.J., 1995, Alternative hydrocarbon solvents for cottonseed extraction, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 72 : 653-659.
- Wang, S.S., 1988, Effect of solution viscosity on ultrafiltration flux, *Journal of Membrane Science*, 39 : 187-194.
- Wang, T., Johnson, L.A., 2001, Refining normal and genetically enhanced soybean oils obtained by various extraction methods, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 78 : 809-815.
- Wankat, P.C., 1990, Rate controlled separation, Elsevier Applied Science, London.
- Warner, K., Baker, E.C., 1984, Sensory characteristics and oxidative stability of soybean oil and flour extracted with aqueous isopropyl alcohol, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 61 : 1861-1863.
- Wiesenborn, D., Doddapaneni, R., Tostenson, K., Kangas, N., 2001, Cooking indices to predict screw-press performance for crambe seed, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 78 : 467-471.
- Williams, M.A., 1997, Extraction of lipids from natural sources, dans Gunstone, F.D. (ed.), *Lipid technologies and applications*, Marcel Dekker, Inc, New York.
- Yan-Hwa Chu, 1995, Effects of soybean pretreatments on crude oil quality, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 72 : 177-181.

- Yan Hong, Proctor, A., Shultz, J., 2000, Acid-treated soy hull carbon structure and adsorption performance, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 77 : 785-790.
- Yun-ling Zheng, Wiesenborn, D.P., Tostenson, K., Kangas, N., 2003, Screw pressing of whole and dehulled flaxseed for organic oil, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 80 : 1039-1045.
- Zhao, W., Shishikura, A., Fujimoto, K., Arai, K., Saito, S., Fractional extraction of rice bran oil with supercritical carbon dioxide, *Agr. Biol. Chem.*, 51 : 1773.
- Zheng, Y., Wiesenborn, D.P., Tostenson, K., Kangas, N., 2003, Screw pressing of whole and dehulled flaxseed for organic oil, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 80 : 1039-1045.
- Zheng, Y., Wiesenborn, D.P., Tostenson, K., Kangas, N., 2003, Energy analysis in the screw pressing of whole and dehulled flaxseed, *Journal of Food Engineering*, 66 : 193-202.
- Zwijnenberg, H.J., Krosse, A.M., Ebert, K., Peinemann, K.V., Cuperus, F.P., 1999, Aceton-stable nanofiltration membranes in deacidifying vegetable oil, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 76 : 83-87.

# *Annexes*

## **ANNEXE 1.** Caractéristique de l'extrudeur bi-vis de type Clextral BC 45 et leur fonctionnement pour la trituration et l'expression des graines de tournesol

L'extrudeur bi-vis de type BC 45 est fabriqué par la société Clextral (Firminy-France). Le pilotage de l'installation est effectué directement à partir d'une armoire de commande où sont également lus les paramètres de fonctionnement de la bi-vis (ampérage) et les températures des différents modules constituant le fourreau.

### **a. Ensemble machine**

#### **Extrudeur :**

- Longueur utile du fourreau : 1400 mm
- Course maxi de la glissière : 1800 mm
- Poids total de l'extrudeur : 2800 kg
- Pression spécifique au sol sur pieds les plus chargés : 4.2 kg/cm<sup>2</sup>

#### **Moteur des vis :**

- Type : GS 1607
- Puissance : 44 kW
- Vitesse : 2000 rpm
- Ventilation de moteur des vis :
  - puissance : 0.6 kW
  - débit d'air : 23 m<sup>3</sup>/min

#### **Groupe d'entraînement des vis :**

- Rapport : 3.26
- Vitesse maxi des vis : 600 rpm
- Volume d'huile (ISO VG 320) : 201
- Débit eau brute : 7.5 l/min
- Température eau brute : 20°C

**Fourreau :**

Zone	Type	Chauffage (kW)
1	AGI	0
2	FER	5
3	FER	5
4	DEG	0
5	FER	5
6	DEG	0
7	FER	5

**Plaque avant :**

Zone	Type	Chauffage (kW)
8	PAC	0

**Filière :**

- Type : insert
- Nombre de trous : 8
- Diamètre de trous : 3 mm

**Refroidissement des fourreaux :**

- Type : électrovanne et régulation thermique
- Nombre de zones : 7
- Débit eau brute : 500 à 1000 l/h
- Pression requise : 4 à 6 bar

**Métallurgie :**

- Acier de base du fourreau :
  - inox austénoferritique
  - résistance traction : 800/1000 n/mm<sup>2</sup>
  - CO 0.3 Cr 25; Ni 7; MO 4; 23 C ND 25.7
  - équivalent d'un 316 L à caractéristique mécanique plus importante



- Partie dure du fourreau :
  - Alliage nickel 48/50 HCR
  - résistance traction : 800/1000 n/mm<sup>2</sup>
  - Cr 11.5; Fe 4.25; Si 2.75; B 2.5; CO 65 et Ni SP 2000 MPa
  - Alliage relativement inoxydable
- Vis :
  - inoxydable martensitique
  - Z8; CND 17.04; CO 0.6; Cr 16; Ni 5; MO 1
  - Un peu moins bon que le 316 en corrosion
  - Traité à 900-1000 MPa

## **b. Périphériques machines**

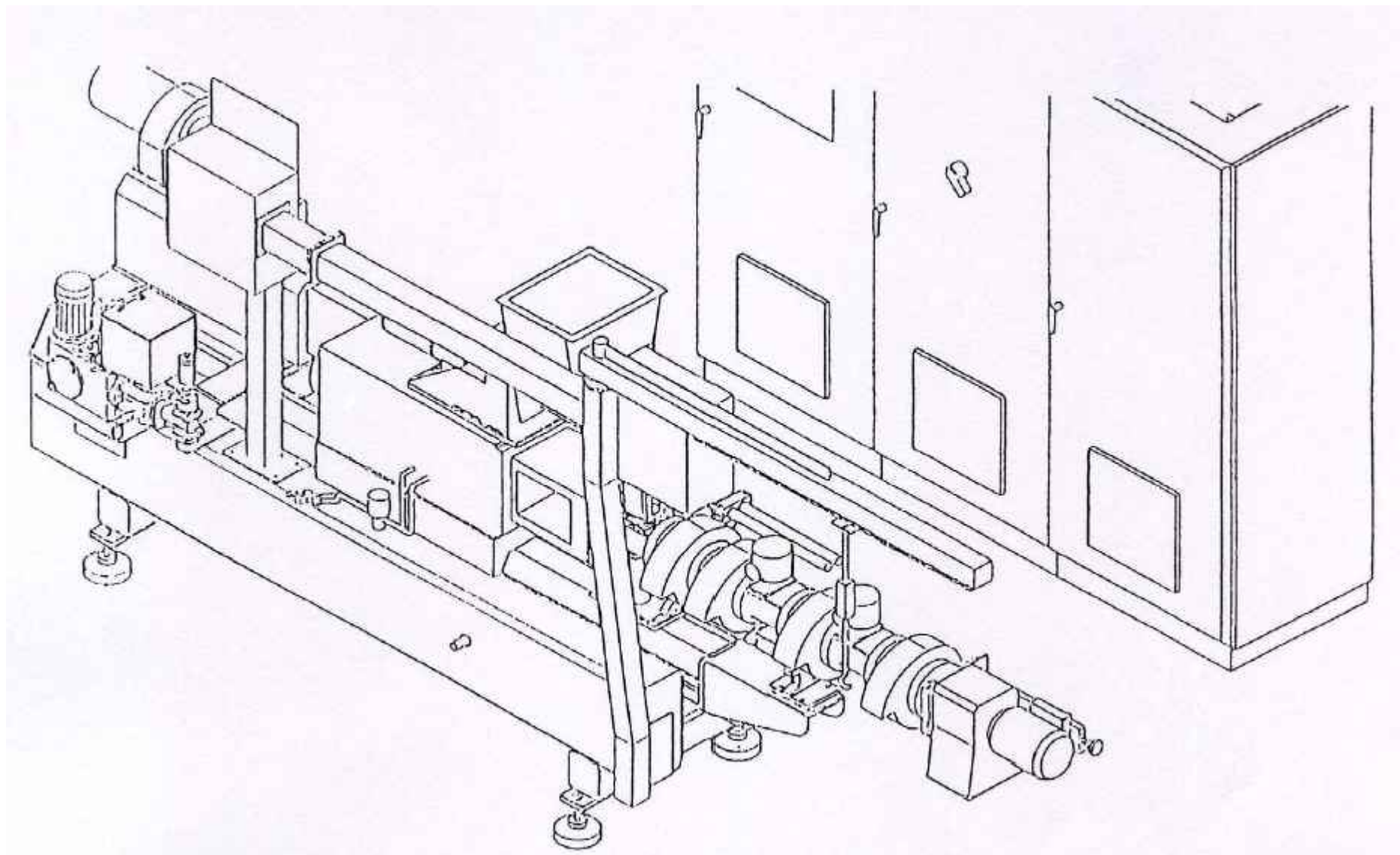
### **Armoire électrique :**

- Dimensions : 2440 x 650 x 2200
- Poids : 400 kg
- Tension d'alimentation : 380 V – 50 Hz
- Intensité installée par phase : 190 A
- Intensité à prévoir par phase : 190 A
- Longueur de câble entre armoire et machine : 6 m
- Débit d'air (ventilation) : 5010 m<sup>3</sup>/h

### **Doseur :**

- Fabricant : Clextral
- Type : 40
- Volume trémie : 40 l
- Vitesse max des vis : 227 rpm
- Puissance : 0.75 kW

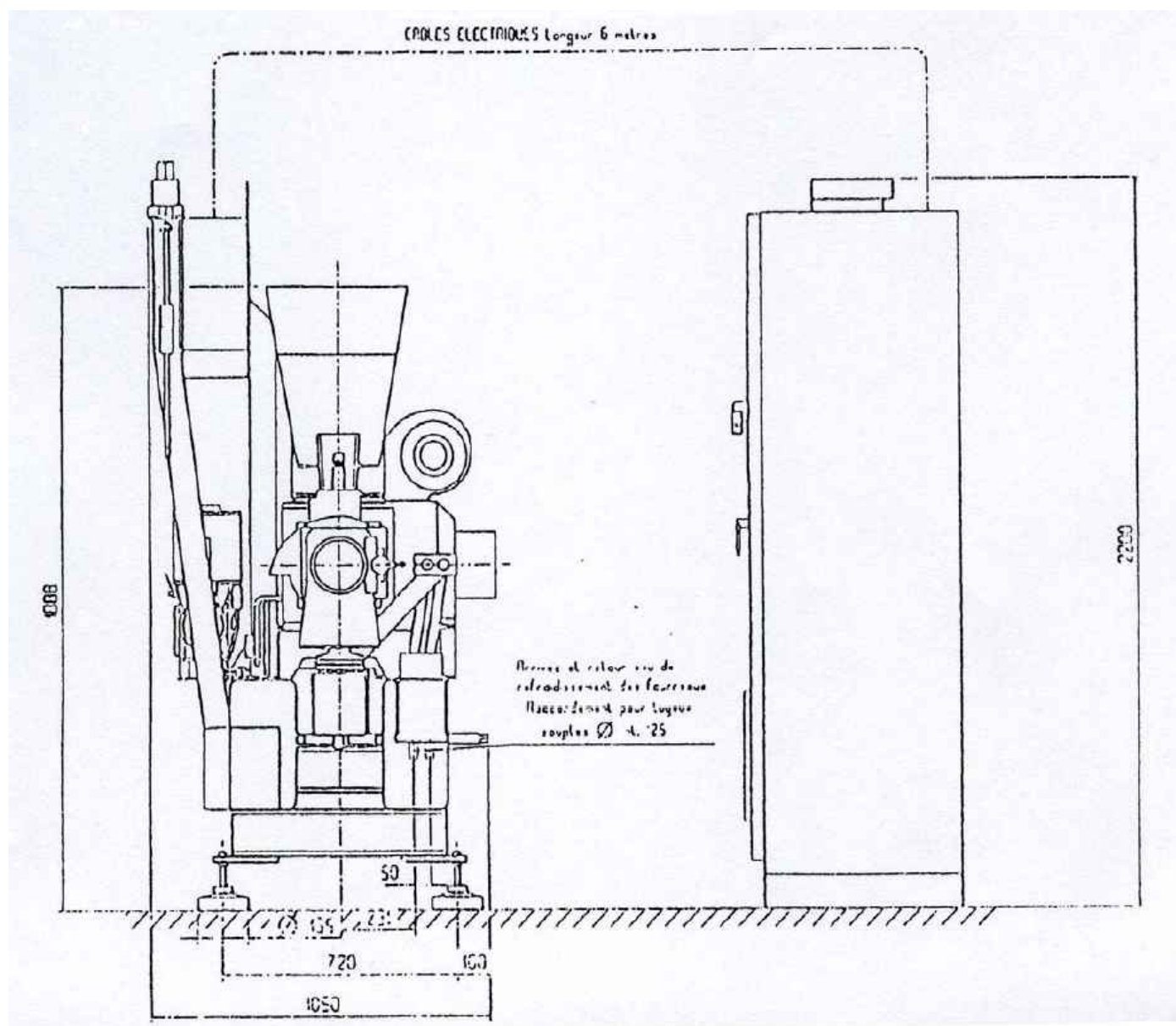
**c. Plan d'implantation générale et caractéristiques techniques de l'extrudeur bi-vis**











#### **d. Fonctionnement de l'extrudeur bi-vis pour la trituration des graines de tournesol**

La trituration des graines de tournesol en machine bi-vis se fait selon la procédure suivant :

- fixer les températures de consignes,
- attendre que les températures mesurées soient stables et égales aux consignes,
- faire tourner lentement les vis,
- dans le cas de l'extraction d'huile assistée par un solvant, injecter la solution de solvant,
- lorsque le liquide commence à sortir au niveau du filtre, alimenter doucement en graine,
- augmenter progressivement la vitesse de rotation des vis et le débit d'alimentation en graines jusqu'aux valeurs voulues,
- laisser stabiliser en 20 - 25 minutes,
- prélever les débits de tourteau et de filtrat avec des temps de prise d'échantillon de 20 minutes,

Tous les filtrats obtenus sont centrifugés afin de séparer les particules entraînées avec l'huile. Une masse de filtrat ( $M_F$ ) est centrifugé 30 minutes à 3500 rpm dans une centrifugeuse (IC-120 Firlabo). Le liquide de masse  $M_L$  est séparé du pied solide. On calcule le taux de pied du filtrat : **Teneur en pied (%) =  $1 - (100 * M_L/M_F)$** .

## ANNEXE 2. Caractéristique et les méthodes analytiques de la caractérisation des graines de tournesol

### 1. GRAINES

Les graines de tournesol utilisées sont du type oléique et classique fournies par La Toulousaine de céréales.

- **Type oléique**

Le tournesol de type oléique présente le taux d'impureté solide compris entre 3.6 et 6.2% et la teneur en acide de 0.95% correspondant à l'indice d'acide de 1.89 mg KOH/g d'huile. Les graines ont une teneur en eau comprise entre 6.2 et 8.3% et une teneur en huile comprise entre 39.5 et 41.0% par rapport à la graine brute.

- **Type classique**

Le tournesol de type classique présente les teneurs en eau proches de 6.6% et en huile de 45.3% par rapport à la graine brute.

### 2. METHODES ANALYTIQUES

#### a. Teneur en impuretés

La teneur en impuretés est déterminée sur  $M_E$  grammes d'échantillon brute en séparant les impuretés oléagineuses (graine d'autres types) et non oléagineuses (morceaux de tiges, cailloux...) des graines de tournesol. La masse  $M_I$  d'impuretés séparées, nous permet de calculer le taux d'impuretés dans l'échantillon :  $T_{\text{impureté}} = 100 * (M_I / M_E)$ .

#### b. Teneur en eau et matières volatiles

La teneur en eau et matières volatiles est déterminée sur des graines entières et brutes selon la norme NF V03 903. Une masse  $M_E$  de ces graines est introduite dans une vase à fond plat tarée (T) puis mise à l'étuve à  $103 \pm 2^\circ\text{C}$  jusqu'à poids constant (Msec). La teneur en eau et matières volatiles est donnée par la relation :  $T_{\text{eau}} = 100 * (M_E - M_{\text{sec}}) / (M_E - T)$ .

**c. Teneur en huile**

La teneur en huile est déterminée sur des graines entières et brutes selon la norme NF V03 908. Une masse  $M_E$  de ces graines ( $\pm 10$  gr) est broyée, puis extraite en soxhlet avec l'hexane pendant 3 h. Le solvant est éliminé et l'extrait obtenu est pesé ( $M_H$ ). La teneur en huile des graines correspond à :  $100 * (M_H / M_E)$ . Par rapport à la graine sèche, la teneur en huile correspond à :  $[100 * (M_H / M_E)] * [100 / (100 - T_{eau})]$ .



**ANNEXE 3.** Caractérisation des filtrats et des tourteaux

- **Détermination de la composition des huiles :** On entend par « huiles » les filtrats provenant de l'expression directe des graines ou de l'extraction assistée par l'ester méthylique en machine bi-vis. Une masse de filtrat ( $M_F$ ) est centrifugée 30 minutes afin de séparer le pied de l'huile limpide. Le liquide de masse  $M_L$  est séparé du pied solide. On calcule le taux de pied du filtrat : **Teneur en pied (%) =  $1 - (100 * M_L/M_F)$** . Les paramètres pour qualifier une huile brute sont ensuite déterminés :

**a. Indice d'acide**

L'indice d'acide (norme NF T 60-204) correspond au nombre de milligrammes d'hydroxyde de potassium (solution éthanolique de KOH) nécessaire pour neutraliser l'acidité libre en présence de phénophtaléine d'un gramme de corps gras dissous dans un mélange éther éthylique/éthanol.

**b. Indice d'iode**

L'indice d'iode (norme AOCS Cd 1d-92) est mesuré par addition au corps gras, d'un excès de monochlorure d'iode en solution (*Wijs solution*) dans un mélange d'acide acétique et de cyclohexane. Après un temps donné de réaction, l'iode libéré dans en mélange de KI et d'eau est titré par une solution de thiosulfate de sodium.

**c. Indice de saponification**

L'indice de saponification (norme ISO 3657) correspond au nombre de milligrammes d'hydroxyde de potassium nécessaire pour saponifier 1 gramme de matière gras dans les conditions opératoires spécifiées. Une masse d'échantillon est bouillie à reflux avec une solution éthanolique d'hydroxyde de potassium et puis titrée par une solution d'acide chlorhydrique.

**d. Dosages de phosphore ou de phospholipides**

La quantité de phosphore (norme AOCS Ca 12-55) a été mesurée par incinération de l'échantillon en présence d'oxyde de zinc et par formation d'un complexe bleu après

réduction du phosphomolybdate d'ammonium par le sulfate d'hydrazine. L'intensité de la coloration est mesurée au spectrophotomètre (longueur d'onde de 650 nm). La concentration de phospholipides est obtenue en multipliant le résultat de phosphore par 30.

#### **e. Profil en acide gras**

Le profil en acide gras est quantifié par chromatographie en phase gazeuse (FAME méthode). Le chromatographe utilisé est un chromatographe VARIAN 3800. L'échantillon est dilué dans l'hexane pour obtenir une solution à analyser à 0.1% environ.

Les conditions d'analyses sont :

- Détecteur à ionisation de flamme : 250°C
- Gaz vecteur : Hélium 1.2 ml/min
- Colonne : CP Select CB (VARIAN); 50 m x 0.25 mm; épaisseur de film : 0.25 µm
- Injection 1 µl – Split 1 : 100  
Température : 250°C; 55 min
- Four :  
Température initiale : 185°C; 40 min  
Gradient de température de l'injecteur : 15°C/min → 250°C  
Température finale : 250°C; 10.68 min

#### **f. Dosages de tocophérols**

Le dosage de tocophérols est calculé par chromatographie (HPLC) selon la norme CFOR 09/07/00-ITERG/INRA.

- **Caractérisation des tourteaux** : Les tourteaux proviennent de l'extraction directe des graines ou l'extraction assistée par l'ester méthylique en machine bi-vis.

#### **a. Teneur en eau et matières volatiles**

On détermine la teneur en eau et matières volatiles selon la méthode employée pour les graines (NF V03-903) (Annexe 2).

**b. Teneur résiduelle en huile**

La teneur résiduelle en huile du tourteau ( $M_E$  grammes de tourteau brute) est déterminé par extraction en soxhlet pendant 3 h. Le solvant est éliminé et l'extrait obtenu est pesé ( $M_H$ ). La teneur en composés extractibles à l'hexane des tourteaux correspond à :  $100 * (M_H/M_E)$ . Par rapport au tourteau sec, la teneur en huile correspond à :  $[100 * (M_H/M_E)] * [100/(100-T_{eau})]$ .

- **Quantification de l'ester méthylique par CPG.** L'ester méthylique est quantifié par chromatographie en phase gazeuse. Le chromatographe utilisé est un chromatographe Perkin Elmer Autosystem XL. L'échantillon est dilué dans le chloroforme pour obtenir une solution à analyser à 0.1% environ.

Les conditions d'analyses sont :

- Détecteur à ionisation de flamme
- Gaz vecteur : Hélium 15 psi
- Colonne : VF-5 ms (VARIAN); 15 m x 0.32 mm; épaisseur de film : 0.25  $\mu$ m
- Injecteur on column :  
Température initiale : 55°C; 0.5 min  
Gradient de température de l'injecteur : 200°C/min  
Température finale : 340°C; 35 min
- Four :  
Température initiale : 55°C; 0.5 min  
Gradient de température de l'injecteur : 45°C/min → 80°C; 100°C/min  
Température finale : 360°C; 15 min
- Détecteur FID :  
Température : 365°C

## ANNEXE 4. Mesure de la coloration sur les échantillons solide et liquide et détermination de la Distribution du Temps de Séjour (DTS)

Pour quantifier l'intensité de la coloration sur les échantillons liquide et solide, nous avons utilisé une méthode colorimétrique.

Lors de la mesure d'une couleur de nombreux paramètres doivent être précisés :

- **Illumant** : la source lumineuse doit être définie. Les sources primaires transfèrent une énergie en rayonnement électromagnétique. Elles ont pour but de recréer au mieux des conditions d'éclairage proches de la lumière solaire. Les sources secondaires sont des objets éclairés renvoyant une part des rayonnements reçus.
- **Observateur** : deux types d'observateurs sont définis par la Commission Internationale à l'Eclairage (C.I.E) :
  - observateur 2° : les cônes seules reçoivent l'information (vision colorée)
  - observateur 10° : les cônes et les bâtonnets reçoivent l'information (vision colorée et intensité lumineuse)
- **Référentiel** : la couleur peut être caractérisée par trois grandeurs visualisables en trois dimensions et qui sont à la base de la colorimétrie. Il existe plusieurs types de référentiels :
  - référentiel de Munsell : c'est une représentation discontinue qui fait appel à l'observateur. Une représentation continue a été adaptée par la suite.
  - référentiel CIE YXY 1931 : présente l'inconvénient de ne pas être uniforme.
  - référentiel CIE U\*V\*W 1964 : c'est une amélioration de référentiel CIE YXY 1931 de manière à le rendre uniforme.
  - référentiel CIE LUV 1970 : il est recommandé par la C.I.E pour l'étude des sources.
  - référentiel CIE L\*a\*b 1976 : il est recommandé par la C.I.E pour l'étude des surface.

La teinte, la saturation et la brillance d'une couleur sont associées à des coordonnées rectangulaires.

La couleur d'un objet peut apparaître différente selon l'angle sous lequel il est éclairé et/ou observé. Les deux systèmes les plus courants sont :

- Système d/o (illumination diffuse, lecture à 0°) : l'échantillon est éclairé de toutes les directions avec une luminance constante, et seule la lumière réfléchiée perpendiculairement à la surface de l'échantillon est prise en compte dans la mesure.

- Système 45/0 (illumination à  $45^\circ$ , lecture à  $0^\circ$ ) : la surface de l'échantillon est éclairée sous un angle de  $45^\circ$  par rapport à la surface et seule la lumière réfléchie perpendiculairement à la surface de l'échantillon est prise en compte pour la mesure. Si l'échantillon est brillant, la lumière réfléchie à un angle de  $45^\circ$  n'est pas prise en compte dans la mesure. La mesure n'est basée que sur la lumière réfléchie de façon diffuse par la surface colorée de l'échantillon. Le système 45/0 est bien adapté pour des mesures de couleur sur des surfaces brillantes.

### Conditions de mesure

Dans cette étude, l'appareil utilisé est un spectrophotocolorimètre DATA COLOR ACS ICS (Logiciel Chroma QC) :

- Illuminant : D 65 normalisé par la C.I.E. Cette source correspond à la lumière du jour avec UV,
- Observateur :  $10^\circ$ ,
- Référentiel : C.I.E.  $L^*a^*b$  1986,
- Géométrie de mesure : système 45/0.

### Principe de mesure

L'appareil fait un balayage du spectre de 400 à 700 nm avec un pas de 10 nm. Les données mesurées sont traitées par ordinateur, les valeurs de composantes trichromatiques sont converties en coordonnées L, a, b qui correspondent à la clarté pour L aux teintes du vert au rouge pour a, et à celles du bleu au jaune pour b. Nous avons utilisé le rapport a pour évaluer la proportion du rouge (érythrosine).

La matière est mise dans une boîte de pétri pour le solide ou dans une cuve plastique pour le liquide. Les mesures sont répétées 5 fois consécutives par échantillons. Les mesures des valeurs de a permettent de suivre l'évolution de la coloration en fonction du temps et donc de tracer les courbes a en fonction du temps. Ces courbes normées par la surface correspondent aux DTS de solides ou liquides.

## Détermination des temps de séjour

La détermination des moments d'ordre 1 et 2 est réalisée à partir des mesures issues du spectrophotomètre selon le protocole suivant :

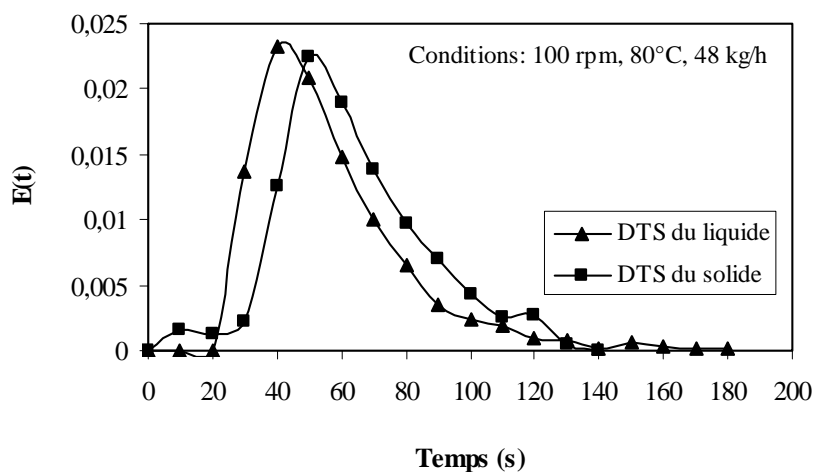
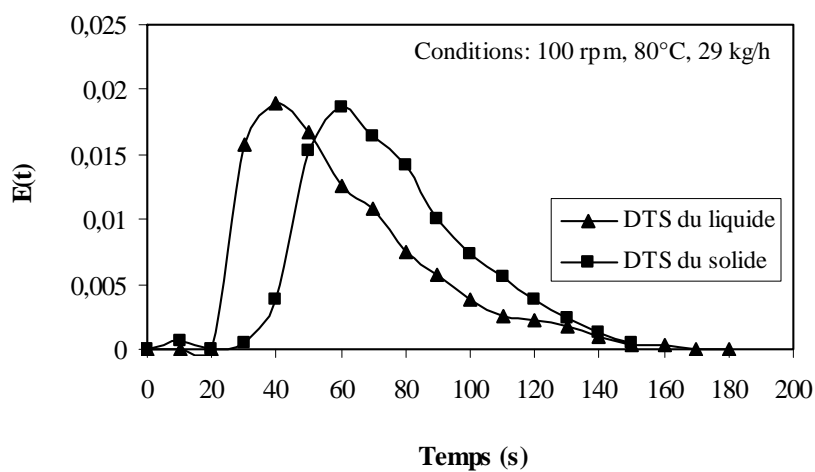
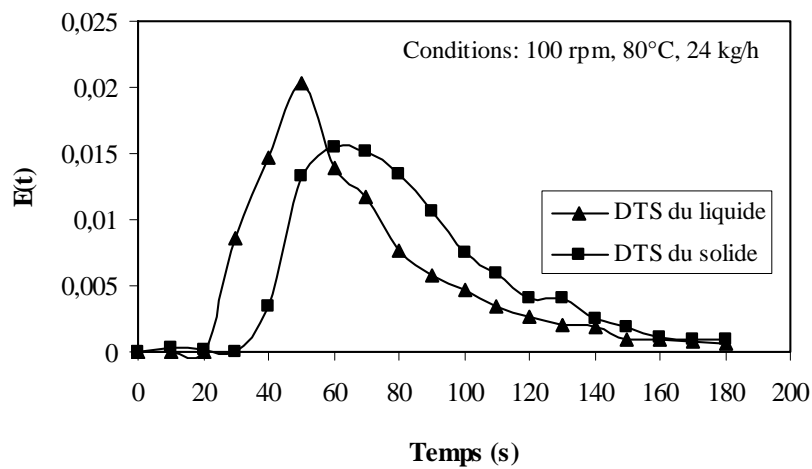
- calcul de la ligne de base : moyenne du signal sur les points précédents le pic,
- correction des valeurs  $C(t)$  par soustraction de la valeur de la ligne de base,
- intégration numérique, par la méthode des trapèzes, de la fonction  $C(t)$  et détermination de la fonction de distribution du temps de séjour  $E(t)$ .

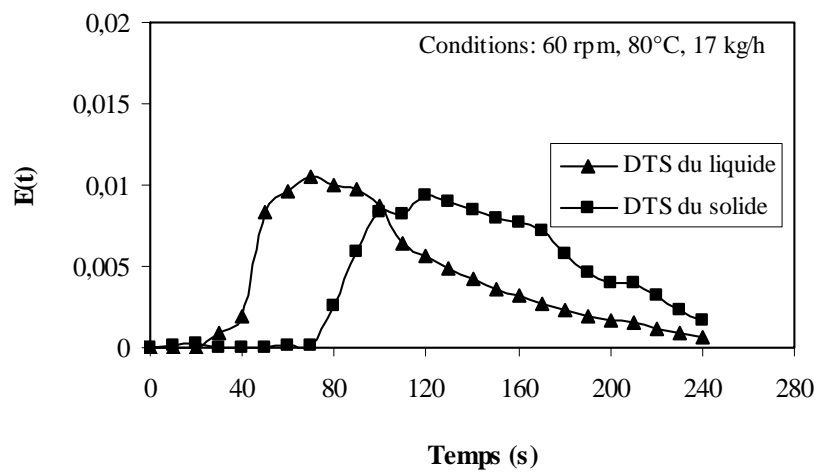
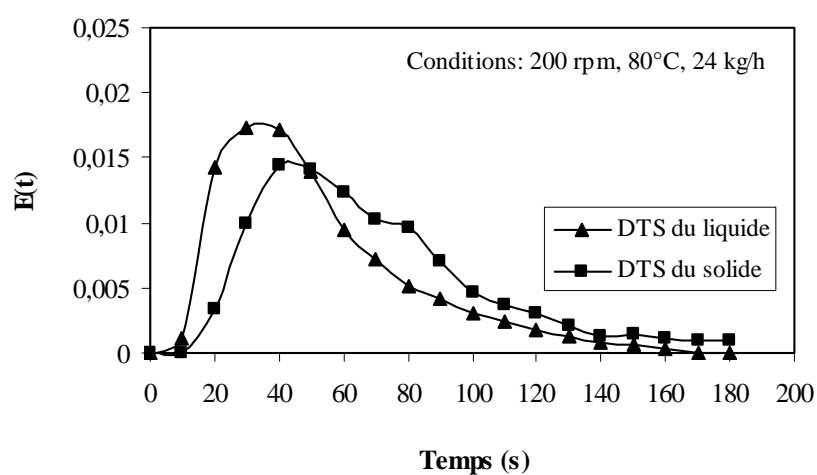
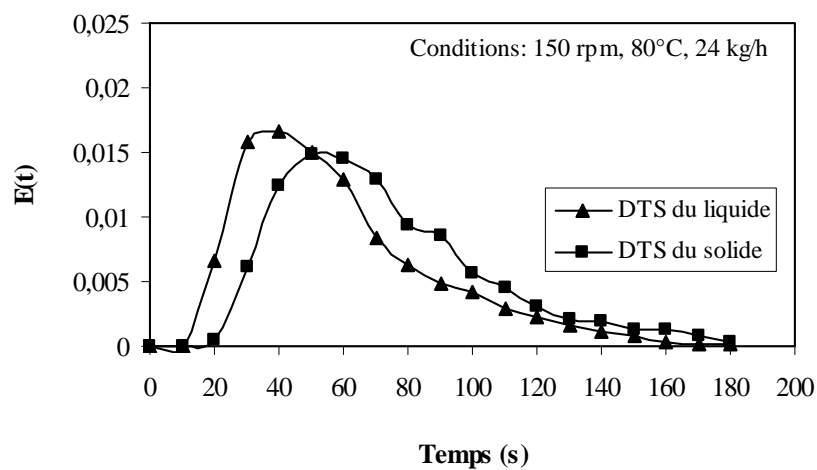
$$E(t) = \frac{C(t)}{\sum C(t) \times \Delta t}$$

$$\text{avec } \sum C(t) \times \Delta t = C(t_0) \times \frac{t_1 - t_0}{2} + \sum_{i=1}^{n-1} C(t_i) \times \frac{t_{i+1} - t_{i-1}}{2} + C(t_n) \times \frac{t_n - t_{n-1}}{2}$$

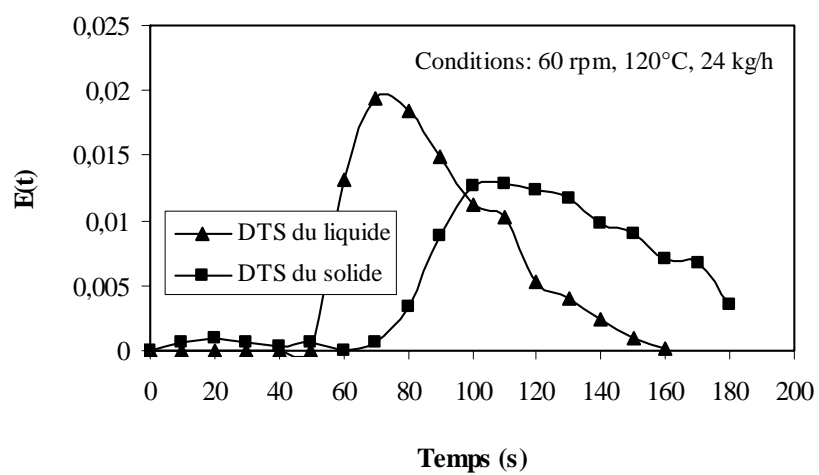
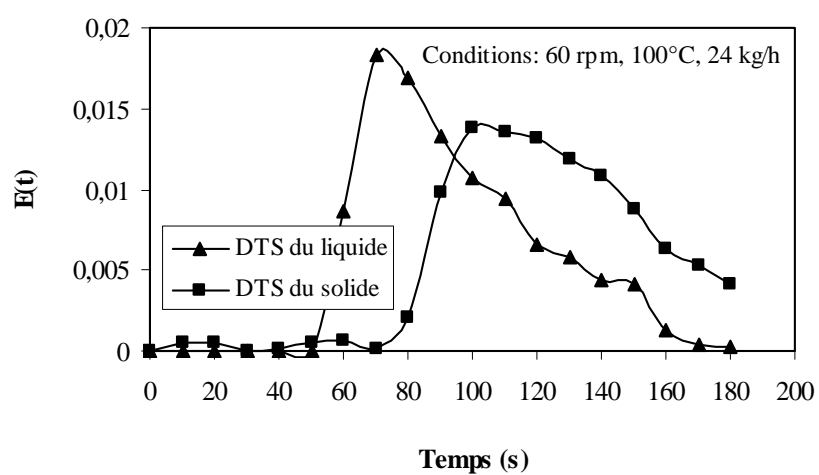
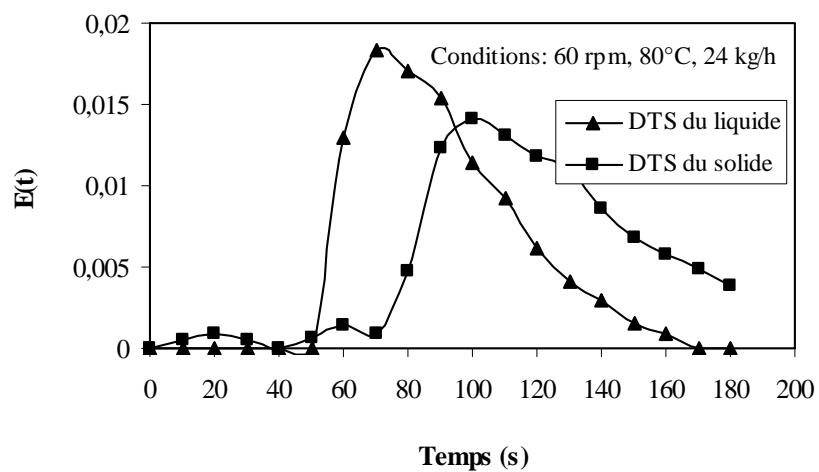
- calcul des moments d'ordre 1 ( $\mu_1$ ) et d'ordre 2 ( $\mu_2$ ) par intégration numérique des fonction  $t \times E(t)$  et  $t^2 \times E(t)$ .

Le temps moyen de séjour est égal au moment d'ordre 1 ( $\tau_s = \mu_1$ ).

**Figures de la distribution du temps de séjour en fonction des conditions opératoires**







**ANNEXE 5.** Plan expérimental pour l'étude de l'influence des facteurs température, débit d'alimentation en graine et vitesse de rotation des vis dans le cas de l'expression d'huile de tournesol classique en extrudeur bi-vis type CLEXTRAL BC 45 équipé du profil 14

### *Modèle*

$$Y = b_0 + b_1 * X_1 + b_2 * X_2 + b_3 * X_3 + b_{11} * (X_1 * X_1) + b_{22} * (X_2 * X_2) + b_{33} * (X_3 * X_3) + b_{12} * (X_1 * X_2) + b_{13} * (X_1 * X_3) + b_{23} * (X_2 * X_3)$$

### *Caractéristiques du problème*

Objectif de l'étude	Etude dans un domaine expérimental: Surface de Réponses
Nombre de variables	3
Nombre d'expériences	27
Nombre de coefficients	10
Nombre de réponses	8

### *Domaine Expérimental*

	Facteur	Unité	Centre	Pas de variation
U1	Température	°C	100	20
U2	Débit de graine	kg/h	35.38	10
U3	Vitesse de rotation des vis	rpm	210	50

### *Réponse(s) expérimentale(s)*

	Réponse	Unité
Y1	TP : Teneur en pied du filtrat	%
Y2	TTs : Teneur en huile résiduelle du tourteau sec	%
Y3	RG : Rendement en huile séparée par centrifugation par rapport à la graine introduite	%
Y4	RH : Rendement en huile séparée par centrifugation par rapport à l'huile introduite	%
Y5	RT : Rendement en huile exprimée calculé par rapport au tourteau	%
Y6	EMS : Energie Mécanique Spécifique	W.h/kg
Y7	IA : Indice d'acide d'huile séparée par centrifugation	mg KOH/g
Y8	TPh : Teneur en phospholipides d'huile séparée par centrifugation	mg/kg

*Plan d'expérimentation*

N°Exp.	Température (°C)	Débit de graine (kg/h)	Vitesse de vis (rpm)	TP (%)	TTs (%)	RG (%)	RH (%)	RT (%)	EMS (W.h/kg)	IA (mg KOH/g)	TPh (mg/kg)
1	80	28.19	165	31.88	16.60	24.5	54.0	83.9	277.2	1.26	912.0
2	100	22.43	165	24.89	18.27	29.2	64.4	78.1	310.8	1.29	1403.4
3	120	26.22	165	19.48	19.08	27.3	60.3	78.0	238.3	1.26	1771.2
4	80	34.56	165	17.40	19.38	31.0	68.3	75.5	219.1	1.29	646.8
5	100	36.71	165	17.81	19.41	28.9	63.7	76.1	189.9	1.26	1023.9
6	120	36.47	165	18.14	19.44	28.6	63.0	76.0	189.5	1.21	1125.3
7	80	45.53	165	22.82	18.85	29.4	64.9	76.0	190.0	1.29	840.0
8	100	47.63	165	19.70	18.44	28.4	62.7	78.0	175.4	1.26	904.5
9	120	48.89	165	17.21	18.27	28.4	62.8	79.1	149.9	1.23	955.2
10	80	25.43	210	32.73	19.57	28.6	63.2	75.9	327.8	1.32	734.7
11	100	28.64	210	25.57	20.07	26.6	58.6	75.6	283.0	1.45	1763.1
12	120	26.85	210	18.85	20.83	29.4	65.0	72.9	250.6	1.49	1508.1
13	80	38.51	210	19.52	22.35	25.3	55.9	72.8	204.5	1.32	842.4
14	100	37.60	210	23.71	17.85	27.4	60.5	79.5	242.0	1.43	1406.7
15	120	38.96	210	19.55	18.69	27.1	59.9	79.1	206.1	1.48	1223.1
16	80	49.55	210	20.96	20.77	26.6	58.8	73.6	177.5	1.41	895.5
17	100	49.17	210	20.77	18.09	27.5	60.8	79.1	175.8	1.48	1159.5
18	120	49.65	210	19.06	18.82	27.4	60.5	78.5	160.2	1.49	1133.7
19	80	22.83	260	31.24	20.81	32.2	71.0	70.0	385.7	1.29	1570.8
20	100	29.97	260	20.16	22.01	25.3	55.9	73.4	278.0	1.60	2128.5
21	120	30.57	260	17.89	23.19	25.0	55.3	72.0	226.1	1.49	1186.8
22	80	34.31	260	36.30	19.48	26.2	57.8	76.6	289.8	1.26	1275.9
23	100	34.94	260	20.75	19.63	29.1	64.2	74.6	276.4	1.61	1293.3
24	120	38.45	260	20.54	20.70	26.2	57.7	75.4	214.2	1.52	1295.4
25	80	46.98	260	26.88	22.77	24.9	54.9	71.5	219.7	1.26	689.7
26	100	50.51	260	18.13	19.49	27.0	59.5	77.4	183.7	1.58	1311.0
27	120	47.85	260	22.16	20.13	26.8	59.1	74.9	178.1	1.51	1166.7

*Matrice d'expériences*

N°Exp.	X1	X2	X3	Y1	Y2	Y3	Y4	Y5	Y6	Y7	Y8
1	-1	-0.7195	-0.9	31.88	16.60	24.5	54.0	83.9	277.2	1.26	912.0
2	0	-1.2955	-0.9	24.89	18.27	29.2	64.4	78.1	310.8	1.29	1403.4
3	1	-0.9160	-0.9	19.48	19.08	27.3	60.3	78.0	238.3	1.26	1771.2
4	-1	-0.0820	-0.9	17.40	19.38	31.0	68.3	75.5	219.1	1.29	646.8
5	0	0.1330	-0.9	17.81	19.41	28.9	63.7	76.1	189.9	1.26	1023.9
6	1	0.1090	-0.9	18.14	19.44	28.6	63.0	76.0	189.5	1.21	1125.3
7	-1	1.0150	-0.9	22.82	18.85	29.4	64.9	76.0	190.0	1.29	840.0
8	0	1.2250	-0.9	19.70	18.44	28.4	62.7	78.0	175.4	1.26	904.5
9	1	1.3510	-0.9	17.21	18.27	28.4	62.8	79.1	149.9	1.23	955.2
10	-1	-0.9950	0	32.73	19.57	28.6	63.2	75.9	327.8	1.32	734.7
11	0	-0.6740	0	25.57	20.07	26.6	58.6	75.6	283.0	1.45	1763.1
12	1	-0.8530	0	18.85	20.83	29.4	65.0	72.9	250.6	1.49	1508.1
13	-1	0.3130	0	19.52	22.35	25.3	55.9	72.8	204.5	1.32	842.4
14	0	0.2220	0	23.71	17.85	27.4	60.5	79.5	242.0	1.43	1406.7
15	1	0.3580	0	19.55	18.69	27.1	59.9	79.1	206.1	1.48	1223.1
16	-1	1.4170	0	20.96	20.77	26.6	58.8	73.6	177.5	1.41	895.5
17	0	1.3790	0	20.77	18.09	27.5	60.8	79.1	175.8	1.48	1159.5
18	1	1.4270	0	19.06	18.82	27.4	60.5	78.5	160.2	1.49	1133.7
19	-1	-1.2550	1	31.24	20.81	32.2	71.0	70.0	385.7	1.29	1570.8
20	0	-0.5410	1	20.16	22.01	25.3	55.9	73.4	278.0	1.60	2128.5
21	1	-0.4810	1	17.89	23.19	25.0	55.3	72.0	226.1	1.49	1186.8
22	-1	-0.1070	1	36.30	19.48	26.2	57.8	76.6	289.8	1.26	1275.9
23	0	-0.0440	1	20.75	19.63	29.1	64.2	74.6	276.4	1.61	1293.3
24	1	0.3070	1	20.54	20.70	26.2	57.7	75.4	214.2	1.52	1295.4
25	-1	1.1600	1	26.88	22.77	24.9	54.9	71.5	219.7	1.26	689.7
26	0	1.5130	1	18.13	19.49	27.0	59.5	77.4	183.7	1.58	1311.0
27	1	1.2470	1	22.16	20.13	26.8	59.1	74.9	178.1	1.51	1166.7

*Analyse de la variance : réponse Y1 : TP : Teneur en pied du filtrat*

Source de variation	Somme des carrés	Degrés de liberté	Carré moyen	Rapport	Signif
Régression	478.4971	9	53.1663	3.9411	0.726 **
Résidus	229.3356	17	13.4903		
Total	707.8327	26			

*Estimations et statistiques des coefficients : réponse Y1 : TP : Teneur en pied du filtrat*

Ecart Type de la réponse	3.673
R2	0.676
R2A	0.504
R2 pred	0.209
PRESS	559.777
Nombre de degrés de liberté	17

Nom	Coefficient	F.Inflation	Ecart-Type	t.exp.	Signif. %
b0	21.501		1.860	11.56	< 0.01 ***
b1	-3.911	1.08	0.899	-4.35	0.0435 ***
b2	-2.012	1.38	0.915	-2.20	4.20 *
b3	1.338	1.09	0.950	1.41	17.7
b11	1.486	1.01	1.506	0.99	33.8
b22	0.368	1.48	1.114	0.33	74.5
b33	-0.453	1.06	1.677	-0.27	79.0
b12	2.146	1.16	1.024	2.10	5.1
b13	-1.398	1.09	1.163	-1.20	24.6
b23	1.011	1.15	1.076	0.94	36.1

**Analyse de la variance : réponse Y2 : TTs : Teneur en huile résiduelle du tourteau sec**

Source de variation	Somme des carrés	Degrés de liberté	Carré moyen	Rapport	Signif
Régression	40.2284	9	4.4698	3.2698	1.70 *
Résidus	23.2387	17	1.3670		
Total	63.4671	26			

**Estimations et statistiques des coefficients : réponse Y2 : TTs : Teneur en huile résiduelle du tourteau sec**

Ecart Type de la réponse	1.169
R2	0.634
R2A	0.440
R2 pred	0.158
PRESS	53.419
Nombre de degrés de liberté	17

Nom	Coefficient	F.Inflation	Ecart-Type	t.exp.	Signif. %
b0	19.209		0.592	32.44	< 0.01 ***
b1	0.137	1.08	0.286	0.48	63.7
b2	-0.215	1.38	0.291	-0.74	47.0
b3	1.311	1.09	0.302	4.34	0.0449 ***
b11	0.789	1.01	0.479	1.65	11.8
b22	0.021	1.48	0.355	0.06	95.4
b33	0.108	1.06	0.534	0.20	84.2
b12	-0.948	1.16	0.326	-2.91	0.977 **
b13	0.016	1.09	0.370	0.04	96.6
b23	-0.407	1.15	0.343	-1.19	25.1

**Analyse de la variance : réponse Y3 : RG : Rendement en huile séparée par centrifugation par rapport à la graine introduite**

Source de variation	Somme des carrés	Degrés de liberté	Carré moyen	Rapport	Signif
Régression	30.9764	9	3.4418	0.9823	48.8
Résidus	59.5636	17	3.5037		
Total	90.5400	26			

**Estimations et statistiques des coefficients : réponse Y3 : RG : Rendement en huile séparée par centrifugation par rapport à la graine introduite**

Ecart Type de la réponse	1.87
R2	0.342
R2A	N.D.
R2 pred	N.D.
PRESS	171.892
Nombre de degrés de liberté	17

Nom	Coefficient	F.Inflation	Ecart-Type	t.exp.	Signif. %
b0	27.06		0.95	28.54	< 0.01 ***
b1	-0.08	1.08	0.46	-0.18	85.7
b2	-0.58	1.38	0.47	-1.25	22.9
b3	-0.66	1.09	0.48	-1.37	18.8
b11	-0.29	1.01	0.77	-0.38	71.0
b22	0.66	1.48	0.57	1.16	26.1
b33	0.46	1.06	0.85	0.54	59.7
b12	0.32	1.16	0.52	0.62	54.6
b13	-0.14	1.09	0.59	-0.24	81.5
b23	-0.85	1.15	0.55	-1.55	14.0

**Analyse de la variance : réponse Y4 : RH : Rendement en huile séparée par centrifugation par rapport à l'huile introduite**

Source de variation	Somme des carrés	Degrés de liberté	Carré moyen	Rapport	Signif
Régression	151.9952	9	16.8884	1.0023	47.4
Résidus	286.4300	17	16.8488		
Total	438.4252	26			

**Estimations et statistiques des coefficients : réponse Y4 : RH : Rendement en huile séparée par centrifugation par rapport à l'huile introduite**

Ecart Type de la réponse	4.10
R2	0.347
R2A	0.001
R2 pred	N.D.
PRESS	822.064
Nombre de degrés de liberté	17

Nom	Coefficient	F.Inflation	Ecart-Type	t.exp.	Signif. %
b0	59.73		2.08	28.73	< 0.01 ***
b1	-0.15	1.08	1.00	-0.16	87.8
b2	-1.29	1.38	1.02	-1.27	22.3
b3	-1.45	1.09	1.06	-1.36	19.1
b11	-0.62	1.01	1.68	-0.37	71.8
b22	1.49	1.48	1.25	1.20	24.7
b33	0.94	1.06	1.87	0.50	62.4
b12	0.67	1.16	1.14	0.59	56.3
b13	-0.31	1.09	1.30	-0.24	81.6
b23	-1.93	1.15	1.20	-1.60	12.8



**Analyse de la variance : réponse Y5 : RT : Rendement en huile exprimée calculé par rapport au tourteau**

Source de variation	Somme des carrés	Degrés de liberté	Carré moyen	Rapport	Signif
Régression	139.8640	9	15.5404	2.8376	3.07 *
Résidus	93.1026	17	5.4766		
Total	232.9667	26			

**Estimations et statistiques des coefficients : réponse Y5 : RT : Rendement en huile exprimée calculé par rapport au tourteau**

Ecart Type de la réponse	2.34
R2	0.600
R2A	0.389
R2 pred	N.D.
PRESS	241.514
Nombre de degrés de liberté	17

Nom	Coefficient	F.Inflation	Ecart-Type	t.exp.	Signif. %
b0	77.46		1.19	65.35	< 0.01 ***
b1	0.09	1.08	0.57	0.16	87.5
b2	0.76	1.38	0.58	1.31	20.8
b3	-2.33	1.09	0.61	-3.86	0.127 **
b11	-1.28	1.01	0.96	-1.34	20.2
b22	-0.56	1.48	0.71	-0.79	43.9
b33	-0.49	1.06	1.07	-0.46	65.0
b12	1.68	1.16	0.65	2.57	1.99 *
b13	0.17	1.09	0.74	0.23	82.1
b23	1.39	1.15	0.69	2.03	5.9

**Analyse de la variance : réponse Y6 : EMS : Energie Mécanique Spécifique**

Source de variation	Somme des carrés	Degrés de liberté	Carré moyen	Rapport	Signif
Régression	8.20539E+0004	9	9.11710E+0003	46.3239	< 0.01 ***
Résidus	3.34581E+0003	17	1.96812E+0002		
Total	8.53997E+0004	26			

**Estimations et statistiques des coefficients : réponse Y6 : EMS : Energie Mécanique Spécifique**

Ecart Type de la réponse	14.03
R2	0.961
R2A	0.940
R2 pred	0.910
PRESS	7699.580
Nombre de degrés de liberté	17

Nom	Coefficient	F.Inflation	Ecart-Type	t.exp.	Signif. %
b0	236.95		7.11	33.66	< 0.01 ***
b1	-22.47	1.08	3.43	-6.59	< 0.01 ***
b2	-55.27	1.38	3.49	-15.95	< 0.01 ***
b3	21.33	1.09	3.63	5.96	< 0.01 ***
b11	-9.15	1.01	5.75	-1.64	13.0
b22	10.85	1.48	4.26	2.58	2.07 *
b33	-0.79	1.06	6.41	-0.11	90.4
b12	10.60	1.16	3.91	2.72	1.49 *
b13	-7.98	1.09	4.44	-1.80	9.0
b23	-2.92	1.15	4.11	-0.75	48.7

**Analyse de la variance : réponse Y7 : IA : Indice d'acide d'huile séparée par centrifugation**

Source de variation	Somme des carrés	Degrés de liberté	Carré moyen	Rapport	Signif
Régression	0.3639	9	0.0404	12.3480	< 0.01 ***
Résidus	0.0557	17	0.0033		
Total	0.4196	26			

**Estimations et statistiques des coefficients : réponse Y7 : IA : Indice d'acide d'huile séparée par centrifugation**

Ecart Type de la réponse	0.057
R2	0.867
R2A	0.797
R2 pred	0.676
PRESS	0.136
Nombre de degrés de liberté	17

Nom	Coefficient	F.Inflation	Ecart-Type	t.exp.	Signif. %
b0	1.475		0.029	50.91	< 0.01 ***
b1	0.055	1.08	0.014	3.89	0.117 **
b2	-0.001	1.38	0.014	-0.09	92.7
b3	0.113	1.09	0.015	7.63	< 0.01 ***
b11	-0.084	1.01	0.023	-3.57	0.236 **
b22	0.012	1.48	0.017	0.69	49.9
b33	-0.082	1.06	0.026	-3.13	0.607 **
b12	-0.012	1.16	0.016	-0.77	45.4
b13	0.077	1.09	0.018	4.25	0.0538 ***
b23	-0.003	1.15	0.017	-0.20	84.5

**Analyse de la variance : réponse Y8 : TPh : Teneur en phospholipides d'huile séparée par centrifugation**

Source de variation	Somme des carrés	Degrés de liberté	Carré moyen	Rapport	Signif
Régression	2.29748E+0006	9	2.55276E+0005	4.4917	0.380 **
Résidus	9.66149E+0005	17	5.68323E+0004		
Total	3.26363E+0006	26			

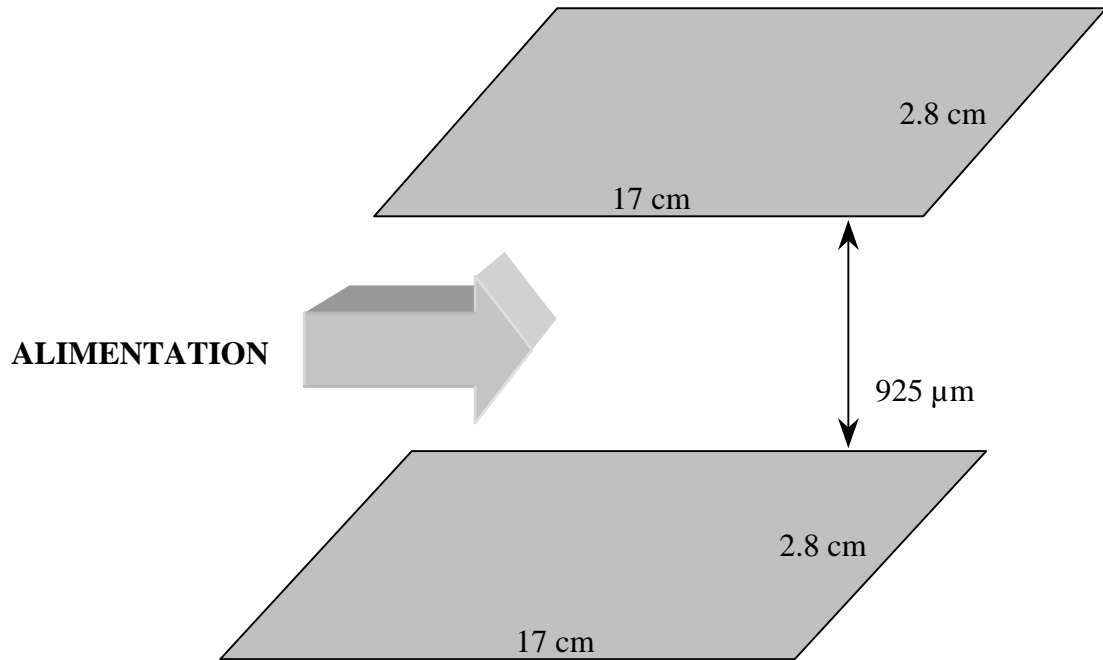
**Estimations et statistiques des coefficients : réponse Y8 : TPh : Teneur en phospholipides d'huile séparée par centrifugation**

Ecart Type de la réponse	238.40
R2	0.704
R2A	0.547
R2 pred	0.199
PRESS	2614389.531
Nombre de degrés de liberté	17

Nom	Coefficient	F.Inflation	Ecart-Type	t.exp.	Signif. %
b0	1372.68		120.74	11.37	< 0.01 ***
b1	204.01	1.08	58.34	3.50	0.276 **
b2	-220.89	1.38	59.36	-3.72	0.170 **
b3	162.37	1.09	61.68	2.63	1.75 *
b11	-278.38	1.01	97.77	-2.85	1.11 *
b22	67.72	1.48	72.31	0.94	36.2
b33	-17.30	1.06	108.85	-0.16	87.6
b12	-63.07	1.16	66.47	-0.95	35.6
b13	-80.03	1.09	75.49	-1.06	30.4
b23	-52.48	1.15	69.87	-0.75	46.3

## ANNEXE 6. Mesure de la vitesse tangentielle d'alimentation de la membrane cassette PALL

Surface filtrante totale d'une membrane cassette :  $S_T = 0.09 \text{ m}^2$



Surface de l'écoulement d'alimentation entre 2 membranes ( $\approx 1$  canal) :

$$\hookrightarrow S_o = (0.000925 \times 0.028) \text{ m}^2 = \mathbf{0.0000259 \text{ m}^2}$$

Surface filtrante pour une membrane :

$$\hookrightarrow S = (0.17 \times 0.028) \text{ m}^2 = \mathbf{0.00476 \text{ m}^2}$$

Alors, pour une membrane cassette :

$$\hookrightarrow \text{Nombre total de membrane : } N_m = S_T/S = (0.09/0.00476) = \mathbf{18.91 \text{ membranes}}$$

$$\hookrightarrow \text{Nombre total de canal : } N_c = \frac{1}{2}N_m = (18.91/2) = \mathbf{9.45 \text{ canaux } (\approx 10 \text{ canaux})}$$

Pour 10 canaux: Surface totale d'écoulement d'alimentation :

$$\hookrightarrow S_{oT} = (10 \times 0.0000259 \text{ m}^2) = \mathbf{0.000259 \text{ m}^2}$$

Pour un débit d'alimentation ( $Q$ ) = 24.5 l/h ( $\approx 6.80556\text{E-}06 \text{ m}^3/\text{s}$ ) :

$\hookrightarrow$  Vitesse tangentielle d'alimentation :

$$V \text{ (m/s)} = Q/S_{oT} = (6.80556\text{E-}06/0.000259) = \mathbf{0.026 \text{ m/s}}$$

## ANNEXE 7. Caractérisation du seuil de coupure de la membrane PES Schleicher et Schuell de seuil de coupure de 10 kDa

La sélectivité d'une membrane peut être caractérisée par une courbe de "tamisage" représentant la relation entre la rétention et la taille moléculaire (MW) des macromolécules filtrées. Par rapport à cette relation, la caractéristique de la membrane peut être évaluée par la détermination du seuil de coupure. Selon Meireles *et al.* (1995), le seuil de coupure d'une membrane est la taille moléculaire des molécules rejetées par la membrane à une valeur de 90 ou 95%. Dans cette étude, le seuil de coupure est déterminé par ultrafiltration d'un groupe de 6 poly(éthylène)glycols (PEG) avec une masse moléculaire moyenne de 2000, 4600, 8000, 10000, 12500 et 17500 Dalton.

La solution d'alimentation est préparée par la solubilisation de 2 g de PEG dans 9 litres d'eau déminéralisée. Les opérations sont effectuées à pression transmembranaire de 1 à 4 bars pour une vitesse de la circulation d'alimentation de 2 - 3 l/min et une température de 20-25°C.

L'étude de la filtration des PEG est démarrée par la circulation de la solution d'alimentation avec la masse moléculaire la plus petite. Le système est ensuite nettoyé avec l'eau distillée et l'agent de nettoyage (solution de butanol de 20%) avant de recommencer la filtration avec la solution de la masse moléculaire plus élevée. La perméabilité à l'eau de la membrane est évaluée avant et après filtration afin de contrôler le colmatage éventuel de la membrane. Pour chaque essai, les concentrations de PEG dans l'alimentation et le perméat sont mesurées avec analyseur TOC (SHIMADZU, TOC 5000A).

La valeur du seuil de coupure nominale de la membrane donnée par le constructeur est normalement déterminée par rapport à la rétention observée ( $R_o$ ),  $R_o = 1 - \frac{C_p}{C_f}$  (1) où  $C_p$  et  $C_f$  sont respectivement les concentrations de soluté dans le perméat et la solution d'alimentation. Cette valeur est très différente de la rétention intrinsèque ( $R_i$ ) car la concentration en soluté à la surface de la membrane ( $C_m$ ) est plus élevée que  $C_f$  à cause de la polarisation de concentration. Cependant,  $R_i$ ,  $R_i = 1 - \frac{C_p}{C_m}$  (2), ne peut pas être directement déterminé à partir des résultats expérimentaux.

Le modèle de film est donc utilisé pour relier  $R_o$  et  $R_i$  par la relation,  $\ln\left(\frac{1-R_o}{R_o}\right) = \ln\left(\frac{1-R_i}{R_i}\right) + \frac{J}{k}$  (3).  $R_i$  est déterminé par le tracé des courbes reliant  $\ln(1-R_o)/R_o$

et le flux  $J$  à différentes pressions. Les courbes reliant  $R_i$  et la masse moléculaire de soluté sont utilisées pour déterminer le seuil de coupure de la membrane. Ce dernier est choisi comme étant la masse moléculaire du soluté la plus petite rejeté à 90%, comme proposé par le comité de standardisation ESMST.

Pour obtenir la valeur des tailles des pores de la membrane, correspondante à ce seuil de coupure, le modèle de l'exclusion stérique peut être utilisé. Dans ce modèle, la rétention intrinsèque est extrapolée jusqu'à la valeur de flux zéro :  $R_{i(J=0)} = (1 - (1 - \lambda)^2)^2$  (4),  $\lambda = \frac{r_s}{r_p}$

(5) où  $r_s$  est le rayon du soluté et  $r_p$  est le rayon du pore.

Le rayon d'une macromolécule peut être déterminé à partir de sa diffusivité dans une solution, en utilisant l'équation de Stokes-Einstein :  $D_{AB} = \frac{kT}{6\pi\eta r_s}$  (6), où  $D_{AB}$  est la diffusivité,  $k$  est la constante de Boltzmann,  $\eta$  est la viscosité de solvant, et  $r_s$  est le rayon de Stokes.

La diffusivité peut aussi être calculée par l'équation suivante (Singh *et al.*, 1998) :

$$D_{AB} = \frac{2.5 \times 10^6 kT}{\eta (M [\eta])^{1/3}} \quad (7), \text{ où } M \text{ et } [\eta] \text{ sont respectivement la masse moléculaire et la viscosité}$$

intrinsèque du polymère. En combinant les équations 6 et 7, le rayon de Stokes  $r_s$  peut être donc déterminé:  $r_s = 2.122 \times 10^8 (M[\eta])^{1/3}$  (8), où  $r_s$  est en cm et  $M$  est en g/mol et  $[\eta]$  en dL/g.

La viscosité intrinsèque  $[\eta]$  d'un PEG peut être calculée par l'équation suivante (Meireles *et al.*, 1995) :  $[\eta] = 4.9 \times 10^{-4} M^{0.672}$  (9).

En substituant l'expression de  $[\eta]$  dans l'équation 8, le rayon de Stokes  $r_s$  devient :  $r_s = 16.73 \times 10^{-10} M^{0.557}$  (10).

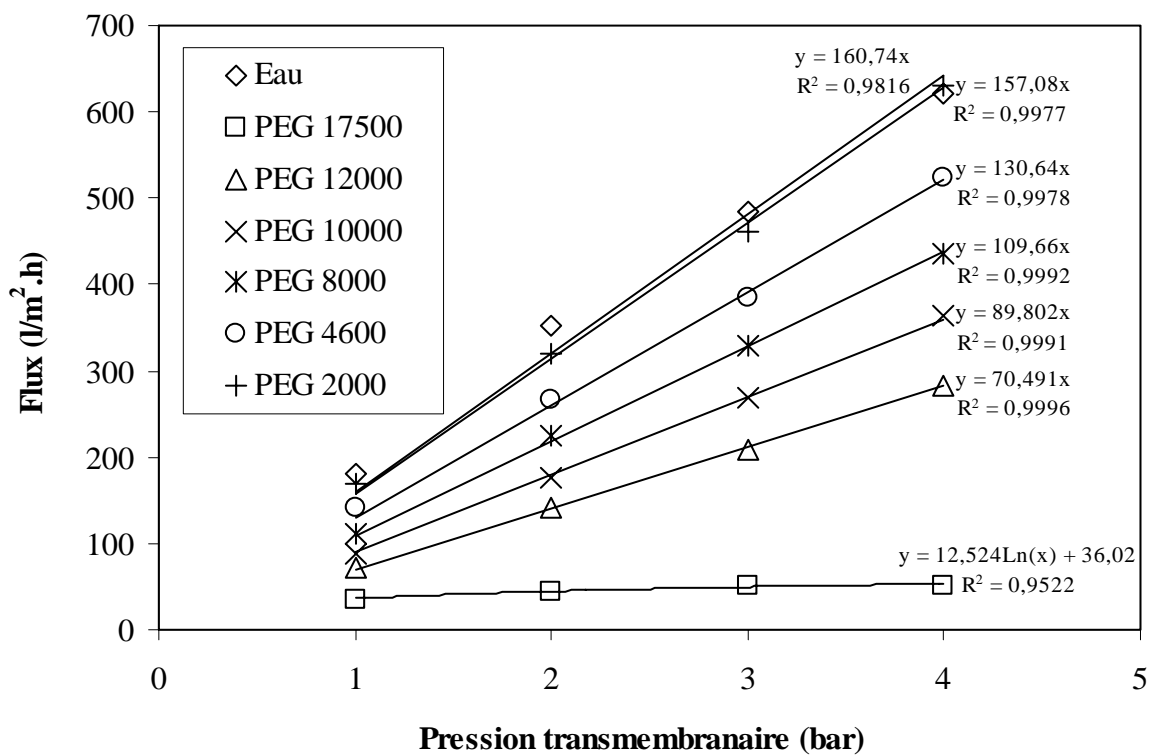
Lentsch *et al.* (1993) ont utilisé une équation empirique pour calculer le rayon de Stokes de PEG. La mesure du coefficient de diffusion du PEG expérimentale, combinée avec l'équation de Stokes-Einstein donne une relation suivante :  $r_s = 0.045 M^{0.44}$  (11) où  $r_s$  est le rayon de Stokes des PEG en nm et  $M$  est la masse des molécules en Da.

Les résultats obtenus expérimentalement avec la membrane PES Schleicher et Schuell de 10 kDa sont présentés dans les figures A7.1 à A7.6.

### (i) Profil de performance de séparation

L'influence de la pression sur la performance de séparation montre que le flux perméat augmente lorsque la pression augmente (Figure A7.1). Pour chaque essai, la relation entre le

flux et la pression est linéaire, sauf avec la solution des PEG de 17500 Dalton dont la pression n'a pratiquement pas d'influence sur le flux.



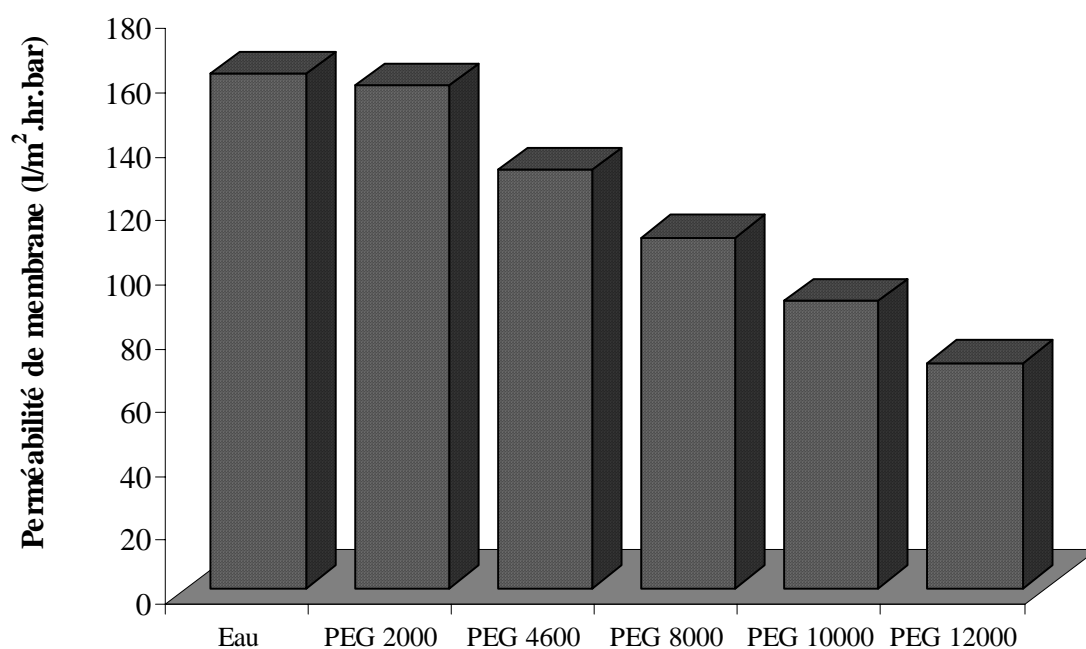
**FIGURE A7.1.** Influence de la pression sur le flux en fonction de la masse moléculaire des PEG à 2 - 3 l/min et à 20 - 25°C pour la membrane PES Schleicher et Schuell de 10 kDa

Ce résultat montre que la perméabilité de la membrane pour une solution ne change pas avec la pression. En revanche, la perméabilité de la membrane diminue lorsque la masse moléculaire du PEG présent augmente (Figure A7.2).

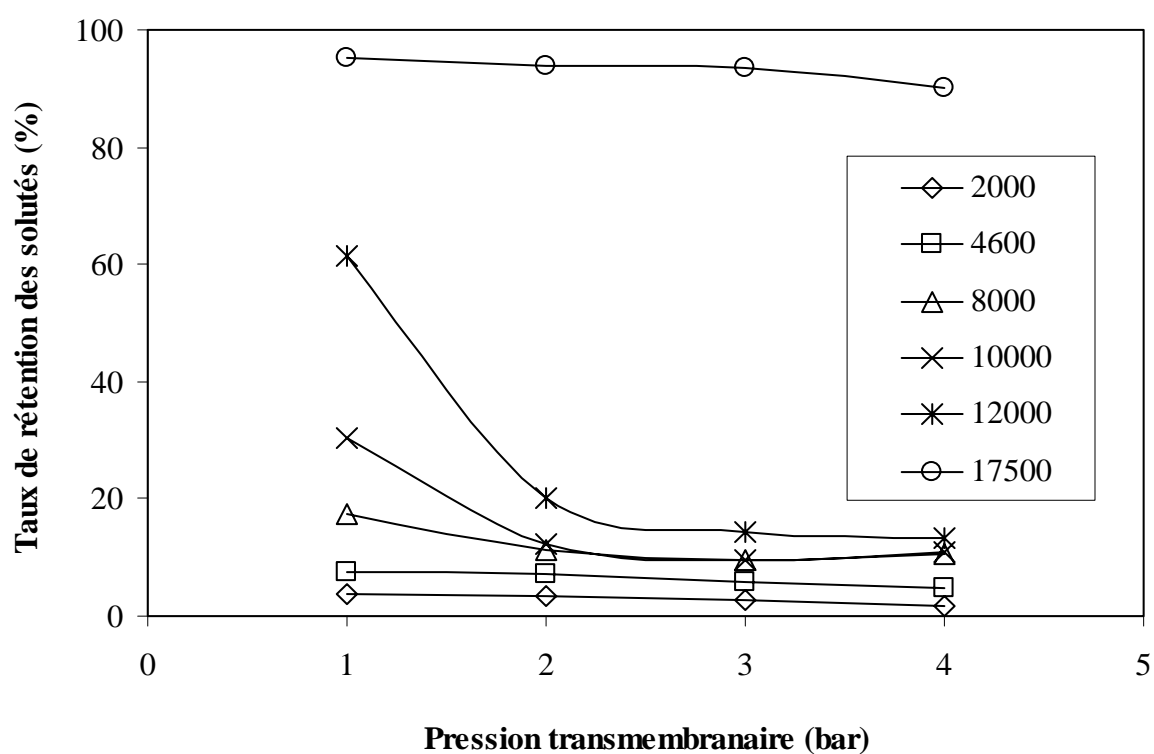
Les résultats obtenus (Figure A7.3) montrent que le taux de rétention des PEG de 8000, 10000 et 12000 Dalton diminue largement lorsque la pression augmente de 1 à 2 bars, puis reste stable. Pour les autres PEG (2000, 4600 et 17500 Dalton) la pression n'a pratiquement pas d'influence sur le taux de rétention des solutés.

Ces résultats montrent que les molécules de PEG peuvent être déformées, et poussées au travers de la membrane, ce qui fausse la mesure. Il est donc préférable de travailler à faible pression pour limiter ce phénomène.





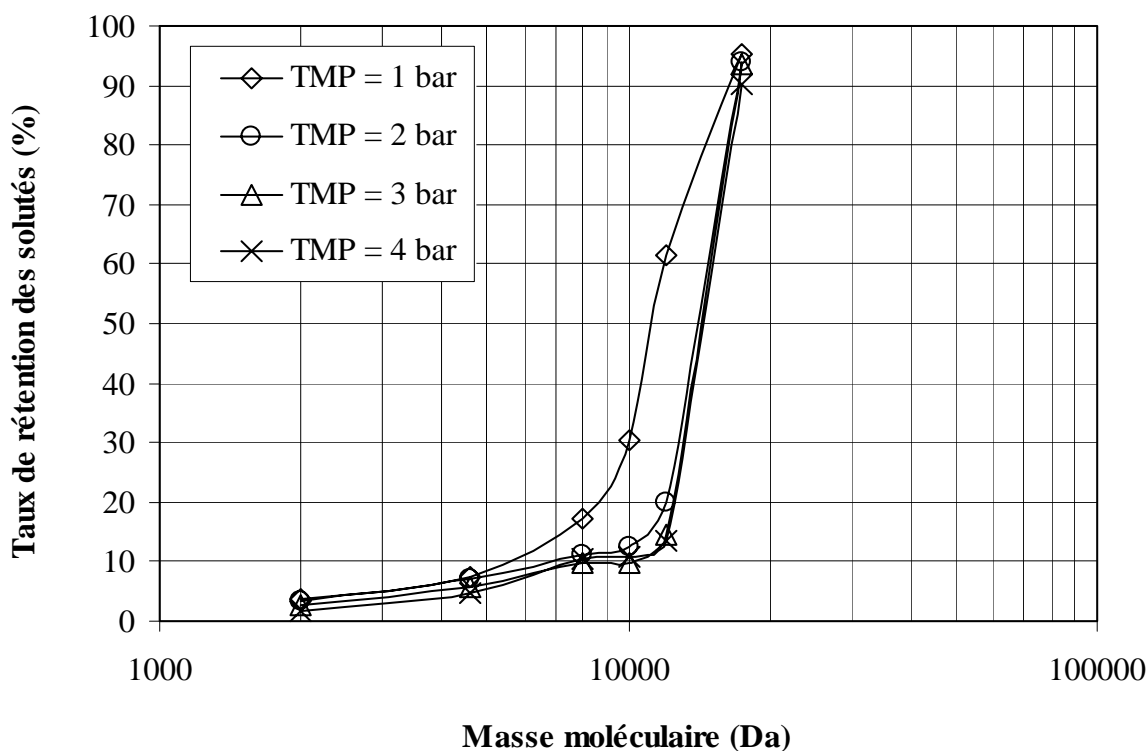
**FIGURE A7.2.** Perméabilité de la membrane PES Schleicher et Schuell de 10 kDa en fonction de la masse moléculaire des PEG à 2 - 3 l/min et à 20 - 25°C



**FIGURE A7.3.** Influence de la pression sur le taux de rétention en fonction de la masse moléculaire des PEG à 2 - 3 l/min et à 20 - 25°C pour la membrane PES Schleicher et Schuell de 10 kDa

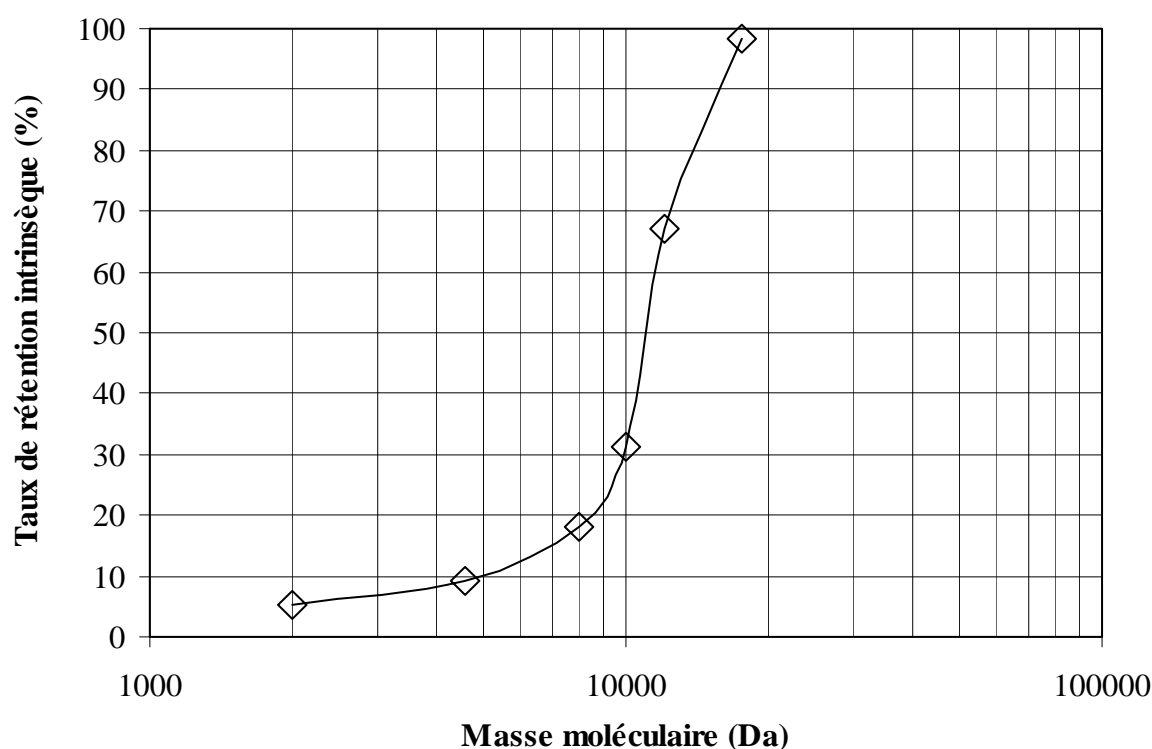
**(ii) Profil du seuil de coupure**

Le profil du seuil de coupure de la membrane est déterminé en évaluant la rétention de soluté aux différentes masses moléculaires des PEG. Les résultats obtenus montrent que la rétention de soluté augmente avec la masse moléculaire des PEG. Les profils de seuil de coupure sont relativement graduels, voire très progressifs pour les masses moléculaires supérieures à 12000 Dalton (Figure A7.4). Par ailleurs, la pression n'a pratiquement pas d'influence sur le profil du seuil de coupure, en particulier à une pression supérieure à 2 bars. A plus faible pression la distribution de profil du seuil de coupure s'oriente vers une masse moléculaire plus petite. Néanmoins, au taux de rétention supérieur à 90%, le profil du seuil de coupure de la membrane est évalué à une valeur proche de 17000 Dalton pour chaque pression testée. Cette valeur est plus élevée que celle donnée par le constructeur (10000 Dalton).



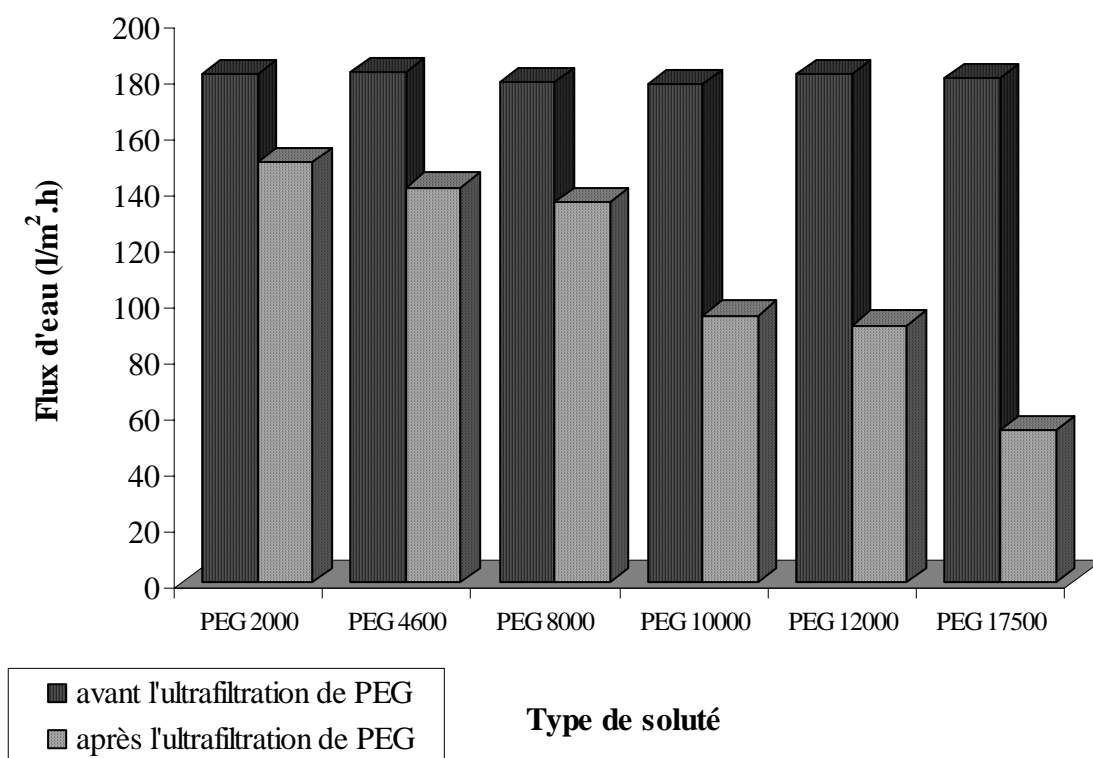
**FIGURE A7.4.** Relation entre la masse moléculaire des PEG et le taux de rétention nominal à différentes pressions pour la membrane PES Schleicher et Schuell de 10 kDa

Par rapport au taux de rétention intrinsèque (Figure A7.5), le seuil de coupure de la membrane est évalué à une valeur proche de 16000 Dalton, un peu plus petite que celle évaluée par la méthode précédente (Figure A7.4). En général, la détermination du seuil de coupure avec cette dernière méthode est plus représentative, car la rétention de soluté est évaluée par rapport à la concentration de soluté sur la surface de la membrane ( $C_m$ ), qui est plus élevée que la concentration d'alimentation, à cause de la polarisation de concentration.



**FIGURE A7.5.** Profil du seuil de coupure de la membrane PES Schleicher et Schuell de 10 kDa par rapport à la rejection intrinsèque ( $R_i$ )

Remarquons que le flux d'eau après ultrafiltration de la solution des PEG est plus faible que le flux d'eau initiale (Figure A7.6). La diminution du flux, supérieure à 50%, est en particulier observée après ultrafiltration de la solution des PEG de masse moléculaire supérieure à 10000 Dalton. La polarisation de concentration a donc une influence importante sur la performance de séparation, et cette influence augmente avec l'augmentation de la masse moléculaire des PEG. L'influence de la polarisation de concentration doit donc bien être prise en compte dans le calcul du seuil de coupure de la membrane. Pour cette raison, le seuil de coupure de la membrane est donc pris à une valeur de 16000 Dalton.



**FIGURE A7.6.** Profil du flux d'eau avant et après ultrafiltration des solutions de PEG pour la membrane PES Schleicher et Schuell de 10 kDa

A partir de cette valeur, la taille de pore de la membrane ( $r_p$ ) peut être déterminée avec le modèle d'exclusion stérique (équations 4 et 5) et avec les équations 10 et 11 pour calculer le rayon du soluté ( $r_s$ ). Les résultats obtenus (Tableau A7.1) montrent que la taille de pore de la membrane peut être évaluée à une valeur proche de 4 - 5 nm.

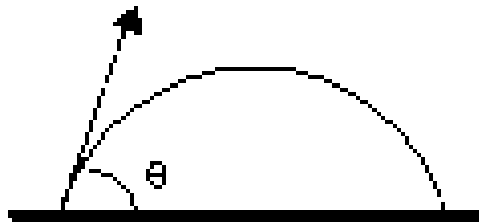
<b>TABLEAU A7.1.</b> Taille de pore de la membrane PES Schleicher et Schuell de 10 kDa		
Evaluation de rayon du soluté ( $r_s$ )	$r_s$ (nm)	$r_p$ (nm)
Equation 10	3.67	4.75
Equation 11	3.18	4.12

## ANNEXE 8. Caractérisation des propriétés de surface de la membrane

Les propriétés de surface des membranes semblent avoir une importance pour la compréhension des interactions entre le media filtrant et la solution à filtrer. La connaissance de certains paramètres tels que la mouillabilité, l'énergie de surface etc.. permet de déterminer si le matériau constitutif de la couche active de la membrane est hydrophile ou hydrophobe.

### Rappels théoriques

Lorsqu'une goutte de liquide est déposée sur une surface solide plane, l'angle entre la tangente à la goutte au point de contact et la surface solide est appelé angle de contact. Cet angle rend compte de l'aptitude d'un liquide à s'étaler sur une surface et dépend des interactions entre le liquide et le solide.

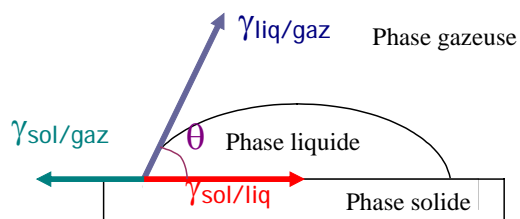


La mesure de cet angle nous donne trois types d'information :

- Si on utilise l'eau comme liquide pour la mesure de l'angle de contact, le caractère hydrophobe ou hydrophile de la surface peut être déduit.
- Si on utilise plusieurs liquides de référence, on peut accéder à l'énergie libre de la surface, tout en discriminant les composantes polaires ou apolaires de cette énergie.
- La mesure de l'hystérésis entre l'angle à l'avancée de la goutte et au retrait de la goutte renseigne sur la non homogénéité physique (rugosité) ou chimique de la surface.

La forme d'une goutte à la surface d'un solide est régit par 3 paramètres :

- ⇒ L'énergie interfaciale solide-liquide  $\gamma_{SL}$
- ⇒ L'énergie de surface du solide  $\gamma_{SG}$  ou  $\gamma_S$
- ⇒ L'énergie superficielle du liquide  $\gamma_{LG}$  ou  $\gamma_L$



Ces trois grandeurs sont reliées par l'équation de Young :

$$\gamma_{SL} + \gamma_{LG} \cdot \cos\theta = \gamma_{SG}$$

Cette relation ne permet pas de caractériser complètement la surface d'un solide car seules les valeurs  $\theta$  et  $\gamma_{LG}$  peuvent être mesurées. Il est donc nécessaire d'avoir des relations supplémentaires pour estimer l'énergie de surface  $\gamma_S$  et l'énergie interfaciale  $\gamma_{SL}$ . Plusieurs modèles ont été développés pour déterminer ces inconnues.

### Exploitation de la mesure de l'angle $\theta$ :

#### ▪ Mouillabilité :

La mouillabilité représente la facilité avec laquelle un liquide s'étale sur la surface de la membrane. Elle dépend des tensions interfaciales des espèces en présence c'est-à-dire de la composition de la membrane et du liquide employé.

➤  $\theta = 0^\circ \Rightarrow$  Mouillabilité parfaite

↪ Le liquide s'étend spontanément sur la surface ➔ la surface est hydrophile

➤  $0 < \theta < 90^\circ \Rightarrow$  Bon mouillage

➤  $90^\circ < \theta < 180^\circ \Rightarrow$  Mauvais mouillage

➤  $\theta = 180^\circ \Rightarrow$  Absence de mouillabilité

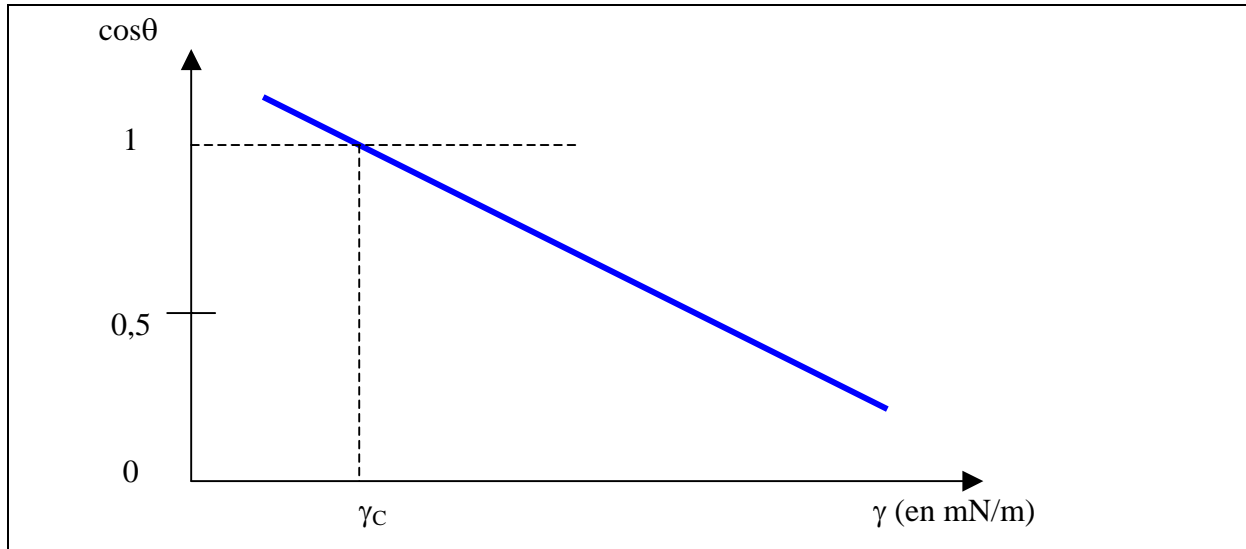
↪ Le liquide forme une goutte sphérique sur la surface ➔ la surface est hydrophobe

#### ▪ Modèles de calcul de l'énergie de surface :

Il existe plusieurs théories qui considèrent les différentes composantes des énergies d'adhésion liquide/solide. Voici les principaux modèles qui sont utilisés pour la détermination de l'énergie de surface.

##### Critère de Zisman :

Il s'agit d'une détermination empirique de la tension superficielle critique des solides à partir de la mesure des angles de contact formés par des **liquides non polaires** d'une série homologue (alcane par exemple). L'énergie critique  $\gamma_C$  de la surface correspond à la valeur limite de l'énergie superficielle  $\gamma_L$  lorsque  $\cos\theta$  tend vers 1.



**FIGURE A8.1.** Détermination de la tension superficielle critique à partir du modèle de Zisman

Ainsi, si  $\gamma_L < \gamma_C$  pour un liquide, on a un mouillage de la surface. Si  $\gamma_L > \gamma_C$  alors il n'y a pas de mouillage.

#### Modèle de Fowkes :

Ce modèle permet de déterminer la composante dispersive  $\gamma_S^D$  de l'énergie de surface d'un solide ainsi que la contribution des interactions non dispersives  $I_{SL}^{ND}$  au travail d'adhésion de certains liquides polaires. La méthode de détermination se fait en deux étapes :

- 1<sup>ère</sup> étape : détermination de la composante dispersive du solide.

Pour cela, on fait plusieurs mesures de l'angle de contact de liquides non polaires (composante dispersive uniquement). Selon Young et Dupré, l'énergie d'adhésion du liquide avec le solide est :  $W_{SL}^D = \gamma_L(1 + \cos\theta)$ .

Et, selon Girifalco et Good, le travail d'adhésion du liquide au solide s'écrit sous la forme :  $W_{SL}^D = 2 \sqrt{\gamma_S^D \gamma_L^D}$ .

On obtient alors l'équation de Fowkes qui est la suivante :

$$\gamma_L(1 + \cos\theta) = 2 \sqrt{\gamma_S^D \gamma_L^D}$$

Les composantes  $\gamma_L$  et  $\gamma_L^D$  du liquide utilisé étant connues, les mesures des angles  $\theta$  de la surface avec des liquides apolaires ( $\alpha$  bromonaphtalène, diiodométhane), permettent d'en déduire la composante  $\gamma_S^D$  du solide.

- 2<sup>ème</sup> étape : détermination de l'interaction non dispersive  $I_{SL}^{ND}$  entre un liquide polaire et la surface.

Pour cela, on utilise un liquide dont la tension superficielle se décompose en une composante dispersive et une composante non-dispersive qui va interagir avec la surface. Cette énergie d'interaction  $I_{SL}^{ND}$  participe au travail d'adhésion et l'équation de Fowkes s'écrit alors :

$$\gamma_L(1+\cos\theta) = 2 \sqrt{\gamma_S^D \gamma_L^D} + I_{SL}^{ND}$$

Cette relation montre que la connaissance de la composante dispersive  $\gamma_S^D$  du solide (grâce aux mesures précédentes avec les liquides dispersifs) et les mesures d'angle de contact avec des liquides polaires, permettent d'estimer la valeur de l'énergie d'interaction non dispersive  $I_{SL}^{ND}$ .

A partir de la relation  $I_{SL}^{ND} = 2 \sqrt{(\gamma_S^P \gamma_L^P)}$ , on déduit l'expression de la composante polaire  $\gamma_S^P$ , puis on détermine l'énergie de surface du solide :

$$W_S = W_{SL}^D + I_{SL}^{ND}$$

#### Modèle de Owens et Wendt:

On considère la présence de deux composantes : les forces dispersives et les forces polaires qui vont participer au travail d'adhésion. L'expression du travail devient alors :

$$W_{SL} = 2 \sqrt{\gamma_S^D \gamma_L^D} + 2 \sqrt{\gamma_S^P \gamma_L^P}$$

Dans ce modèle, on exprime l'énergie globale de la surface du solide sous la forme :  $\gamma_S = \gamma_S^D + \gamma_S^P$  dans laquelle  $\gamma_S^D$  est la composante dispersive et  $\gamma_S^P$  la composante non-dispersive.

Les mesures d'angles de contact doivent, dans ce cas, être effectuées avec **au moins un liquide dispersif et un liquide polaire**.

L'équation de Fowkes, vue précédemment, devient pour ce modèle :

$$\gamma_L(1+\cos\theta) = 2 \sqrt{\gamma_S^D \gamma_L^D} + 2 \sqrt{\gamma_S^P \gamma_L^P}$$

Connaissant les différentes composantes de l'énergie  $\gamma_L$ ,  $\gamma_L^D$  et  $\gamma_L^P$ , on trace  $\gamma_L(1+\cos\theta)/2\sqrt{\gamma_L^D}$  en fonction de  $\sqrt{\gamma_L^P/\gamma_L^D}$ . C'est une droite d'équation  $y = ax + b$  où  $a^2 = \gamma_S^P$  et  $b^2 = \gamma_S^D$ .

Pour appliquer les modèles précédents, certaines données doivent être fournies. Ainsi, on a rassemblé, dans le tableau suivant, les valeurs des tensions superficielles  $\gamma_L$  des deux liquides que l'on utilisera et de leurs composantes dispersive  $\gamma_L^D$  et polaire  $\gamma_L^P$  :



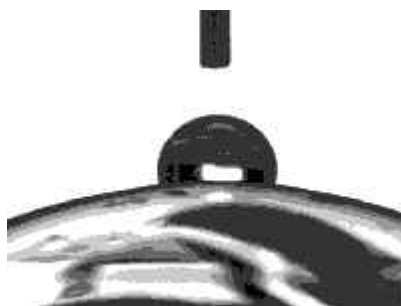
Liquide	$\gamma_L$ (mJ.m <sup>-2</sup> )	$\gamma_L^D$ (mJ.m <sup>-2</sup> )	$\gamma_L^P$ (mJ.m <sup>-2</sup> )
Eau	72.8	21.8	51
Diiodométhane	49.8	48.5	1.3

### Méthodes de mesure de l'angle de contact :

Il existe plusieurs méthodes permettant de déterminer cet angle  $\theta$ . Mais les techniques utilisées le plus couramment sont les méthodes du *dépôt de goutte* et de la *bulle captive*.

#### ▪ Méthode de dépôt de goutte :

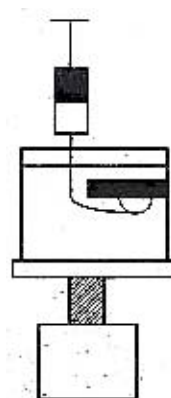
On dépose une goutte de liquide, à l'aide d'une micro-seringue, sur la surface de la membrane à étudier.



Il suffit alors de mesurer l'angle formé par la tangente à la goutte de liquide et la surface de l'échantillon. Mais pour que la mesure de l'angle de contact  $\theta$  soit identique des deux côtés de la goutte, il faut que la surface de la membrane soit horizontale.

#### ▪ Méthode de la bulle captive :

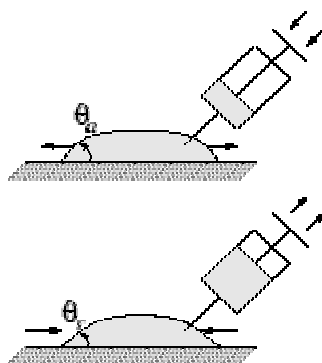
Le principe de cette méthode consiste à immerger le solide à tester, ici la membrane de filtration, dans un liquide puis de poser une bulle de gaz (l'air en général) à la surface de la membrane à l'aide d'une micro-seringue. Le liquide qu'on utilisera pour nos mesures sera de l'eau distillée.



**FIGURE A8.2.** Dispositif de mesure de l'angle de contact par la bulle captive

Cette méthode a été développée pour pallier les inconvénients de la méthode de la goutte posée. En effet, les problèmes de séchage et d'évaporation de la goutte sont éliminés du fait que la surface de la membrane reste mouillée tout au long de la mesure.

Cependant pour notre expérience, on fera une mesure dynamique de l'angle de contact. En effet, on déterminera l'angle d'hystérésis. Par la méthode de la bulle captive, on pose une bulle d'air à la surface de la membrane puis on gonfle cette bulle à l'aide de la seringue. Au début de la mesure, la bulle prend du volume mais sa base conserve la même longueur. Puis à un certain moment, la base de la bulle s'étale : l'angle formé avec la surface à cet instant est nommé « Angle d'avancé  $\theta_a$  ».



**FIGURE A8.3.** Angles d'avancé et de recul

Une fois cet angle obtenu, on dégonfle la bulle. Comme précédemment, la base ne varie pas puis au bout d'un moment, elle rétrécit : l'angle formé avec la surface s'appelle « Angle de recul  $\theta_r$  ».

L'hystérésis n'est autre que la différence entre l'angle d'avancé et celui de recul :

$$H = \theta_a - \theta_r$$

## Résultats

Fournisseur	Seuil de coupure	Angle d'avancé $\theta_a$	Angle de recul $\theta_r$	Angle d'hystérésis H
Dow Chemical	200 Da	138.3	125.1	13.2
Millipore	1 kDa	/	/	/
PES Pall	1 kDa	89.4	101.6	-12.2
Millipore	10 kDa	124.4	119.8	4.6
Schleicher & Schuell	10 kDa	69.6	101.9	-32.3

L'hystérésis traduit l'état de surface : plus elle est élevée, plus l'hétérogénéité physique (rugosité) ou chimique de la surface est importante. La membrane Schleicher & Schuell de 10 kDa présente l'hystérésis la plus élevée en valeur absolue. Cette valeur peut avoir des conséquences sur les performances de la membrane et provient des méthodes de fabrication de membranes employées par le fournisseur. Il est possible que, pour cette membrane, la présence de rugosité à sa surface favorise l'apparition du phénomène de colmatage.

Nature de la membrane	Seuil de coupure	Angle		Energie totale $\gamma_s$	Composante polaire $\gamma_s^P$	Composante dispersive $\gamma_s^D$
		Diiodo-méthane	Eau			
AC	1 kDa	38.6	19.5	69.6	41.3	28.3
	10 kDa	44.9	26.4	66.0	40.3	25.7
PA	200 Da	47.6	47.7	53.1	26.7	26.4
PES	1 kDa	41.7	83.9	38.6	3.1	35.5
	10 kDa	47.6	65.8	42.5	13.5	29.0

Pour des seuils de coupure identiques, les valeurs des angles de goutte d'eau sont plus grandes pour le PES que pour l'acétate de cellulose. Cela révèle que le PES est un matériau hydrophobe. On note également que les deux membranes en PES, provenant de fournisseurs différents, ont des composantes dispersive et polaire significativement différentes. Donc les deux matériaux ont des caractéristiques différentes, bien qu'ils soient tous les deux dénommés PES.

Quand on regarde l'énergie totale des différents solides, on remarque que l'acétate de cellulose est le matériau qui a la plus forte énergie, puis viennent le polyamide et le PES. De plus, la valeur de l'angle de la goutte d'eau s'accroît quand l'énergie de surface diminue. En fonction du matériau, les valeurs des composantes dispersives varient très légèrement. On peut donc dire que c'est la composante polaire qui joue sur la valeur de l'énergie totale.